

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " PHARMACIE "

PAR

Guy GOMMERY

PHARMACIEN

DIPLOMÉ DE SÉROLOGIE

DIPLOMÉ DE MICROBIOLOGIE (UNIVERSITÉ) ET DE PHYTOPHARMACIE

EX-PRÉPARATEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE DE MÉDECINE

ET DE PHARMACIE DE REIMS

né le 7 Octobre 1925 à CHARLEVILLE

Étude sur l'Adsorption de quelques Molécules par la Montmorillonite

Travail du Laboratoire de Chimie

Soutenue le 9 AVRIL 1951, devant la Commission d'Examen

Président.	M. Le Doyen RICHARD
Juges	M. Le Doyen KAYSER
	M. BLOCH



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555804_0018

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION " PHARMACIE "

PAR

Guy GOMMERY

PHARMACIEN

DIPLOMÉ DE SÉROLOGIE

DIPLOMÉ DE MICROBIOLOGIE (UNIVERSITÉ) ET DE PHYTOPHARMACIE

EX-PRÉPARATEUR DE CHIMIE À L'ÉCOLE DE MÉDECINE

ET DE PHARMACIE DE REIMS

né le 7 Octobre 1925 à CHARLEVILLE

Étude sur l'Adsorption de quelques Molécules par la Montmorillonite

Travail du Laboratoire de Chimie

Soutenue le 9 AVRIL 1951, devant la Commission d'Examen

Président	M. Le Doyen RICHARD
Juges	M. Le Doyen KAYSER
	M. BLOCH



FACULTE de PHARMACIE

Personnel Enseignant

Doyen:

M.G. RICHARD

Assesseur:

M.A. MEUNIER

Professeurs:

MM. DOURIS R.	Toxicologie et Analyse Chimique
MEUNIER A.	Pharmacie Galénique
Mlle FRANCOIS M.Th.	Matière Médicale
MM. KAYSER F.	Chimie
RICHARD G.	Pharmacie Chimique
FRANQUET R.	Botanique
MARCHAL J.G.	Microbiologie

Maîtres de Conférences:

MM. STEIMETZ E.	Sciences Naturelles
JACQUEMAIN R.	Sciences physiques

Chargés de Cours Complémentaires

M. MEUNIER A.	Hydrologie
Mlle FRANCOIS M.Th.	Hygiène
MM. KAYSER F.	Pharmacodynamie
RICHARD G.	Chimie organique
FRANQUET R.	Cryptogamie
MARCHAL J.G.	Parasitologie
ROBLOT R. Professeur à la Faculté de Droit	Déontologie
STEIMETZ E.	Mycologie, Minéralogie
JACQUEMAIN R.	Chimie analytique
BERNANOSE A.	Physique

Chefs de Travaux:

Mme LASSEUR A.	Microbiologie, Parasitologie
Mlle BESSON S.	Chimie biologique
MM. BLOCH J.M.	Chimie
MANGENOT F.	Micrographie
MIRJOLET M.	Sciences pharmaceutiques
BERNANOSE A.	Physique
THUILLIER J. Chargé de Travaux	Physique

Professeur Honoraire:

M. CORDEBARD H.

Maître de Conférences Honoraire:

M. VERNIER.

Secrétariat:

M. RADUREAU P.

Secrétaire.

-: -

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend ni les approuver, ni les imputer.

A mes Parents et Grands-Parents,
modeste témoignage de reconnaissance
et d'affection pour leur inlassable
sollicitude.

A mon Jury de Thèse,

Monsieur le Professeur R I C H A R D
Doyen de la Faculté de Pharmacie,

Notre Maître, Monsieur le Doyen K A Y S E R

Monsieur B L O C H, Chef de Travaux Pratiques
de Chimie,

En témoignage de notre grande
reconnaissance.

A tous nos Maîtres de la Faculté de
Pharmacie de Nancy et de l'Ecole
préparatoire de Reims.

- T A B L E D E S M A T I E R E S - =====

Pages:

Avant-propos	1
--------------------	---

- P R E M I E R E P A R T I E - =====

NOTIONS THEORIQUES SUR LA MONTMORILLONITE ET RAPPEL DE QUELQUES-UNES DE SES PROPRIETES.

1. Aperçu sur la structure cristalline de la montmorillonite.	2
2. Capacité d'échange des bases	3
3. Aptitude au gonflement	3
4. Principes de quelques méthodes permettant la détermination de la capacité d'échange des bases	4
5. Etude succincte de quelques produits naturels contenant de la montmorillonite.	5

- D E U X I E M E P A R T I E - =====

ETUDE DE LA FIXATION DE MOLECULES DE SOUDE PAR LA MONTMORILLONITE SODIQUE.

- P R E M I E R C H A P I T R E - =====

<u>DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES A L'ADSORPTION DES MOLECULES PAR LA MONTMORILLONITE ET PAR D'AUTRES MINÉ- RAUX ARGILEUX.</u>	7
--	---

- C H A P I T R E I I - =====

<u>PREPARATION DE LA MONTMORILLONITE SODIQUE PURE.</u>	11
--	----

1. Purification de l'argile brute.	11
2. Préparation de la montmorillonite sodique	11

- C H A P I T R E I I I - =====

<u>PARTIE EXPERIMENTALE: ESSAIS PRELIMINAIRES.</u>	13
--	----

1. Fixation de soude par la montmorillonite sodique.	13
2. Influence du temps d'agitation sur la fixation de la soude par la montmorillonite sodique.	15
3. Action de quantités croissantes de soude sur la montmorillonite sodique.	15

- CHAPITRE IV -

=====

MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE ADOPTÉE
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

I. Séparation des fines particules de montmorillonite en suspension dans les liquides de centrifugation.	18
2. Premiers dosages effectués sur des liquides ultra-filtrés; leur critique:	20
3. Emploi d'une technique rigoureuse dans la détermination de la soude fixée par la montmorillonite sodique.	23
4. Conclusions du Chapitre IV.	25

- CHAPITRE V -

=====

FIXATION DE LA SOUDE SUR LES PARTICULES DE MONTMORILLONITE EXACTEMENT CALIBRÉES.

I. Comparaison des résultats obtenus en dosant le sodium dans le gel de montmorillonite, et dans la partie inférieure du sédiment composé des particules les plus grosses.	27
2. Fixation de la soude par des particules de montmorillonite exactement calibrées.	31
3. Influence de la durée de la centrifugation sur la quantité de soude retenue par le gel.	36

- TROISIÈME PARTIE -

=====

FIXATION DU CHLORURE DE SODIUM ET DU CITRATE TRISODIQUE SUR LA MONTMORILLONITE SODIQUE.

I. Action d'une solution de chlorure de sodium sur la montmorillonite sodique.	39
2. Action du citrate trisodique sur la montmorillonite sodique.	41

- QUATRIÈME PARTIE -

=====

RAPPORTS ENTRE LA THIXOTROPIE ET LA FIXATION DE LA SOUDE PAR LA MONTMORILLONITE SODIQUE EN SUSPENSION.

I. Action de la chaleur sur l'adsorption de soude par les suspensions de montmorillonite sodique.	43
2. Action de l'alcool éthylique sur les suspensions de montmorillonite.	47

- C I N Q U I E M E P A R T I E - =====

ETUDE DES CONDITIONS DE FORMATION ET DE STABILITE DE CERTAINS COMPLEXES ADSORBEES PAR LA MONTMORILLONITE.

I. Action des cyanures alcalins en solution sur le complexe montmorillonite-chlorure d'argent-sodium.....	54
2. Etude de la formation du complexe $Mt [(ClAg)NH_4]$	56
3. Action du chlore ou de l'acide chlorhydrique sur la montmorillonite argentique.	57
4. Etude des conditions de formation du complexe $Mt[(BrAg)NH_4]$	59
5. Conclusions.	61

Conclusions Générales.	63
-----------------------------	----

Index Bibliographique Alfabétique.

- A V A N T - P R O P O S -

Quelques mois après notre arrivée à Nancy, nous avons eu l'honneur d'être accueilli au Laboratoire de Chimie de la Faculté de Pharmacie. L'enseignement que nous avaient dispensé les Professeurs de l'Ecole de Reims, nous permit d'entreprendre un travail de thèse sous la haute direction de Monsieur le Doyen KAYSER.

C'est Monsieur BLOCH, Chef des Travaux Pratiques de Chimie à la Faculté, qui nous a proposé le sujet de notre travail et qui a accepté la tâche ingrate de conduire nos premiers pas. La bienveillante surveillance qu'il exerça sur nous pendant deux ans ne se relâcha jamais. Spécialisé dans l'étude des argiles, et en particulier dans celle de la Montmorillonite, Monsieur BLOCH nous fit profiter de sa grande expérience et prit une part très active à nos travaux. Nous lui en sommes fort reconnaissant et l'en remercions bien sincèrement.

Tous nos remerciements vont également à Monsieur le Doyen KAYSER qui nous accepta comme élève. Sa haute compétence, et les conseils éclairés qu'il nous a prodigués sans cesse sont les garants les plus sûrs de ce travail. Nous sommes heureux de témoigner notre grande reconnaissance à notre Maître.

Monsieur le Doyen RICHARD a bien voulu accepter de présider le Jury de notre Thèse. Nous apprécions l'honneur qu'il nous fait et nous nous souvenons avec plaisir de l'accueil qui nous fut toujours réservé au laboratoire de Pharmacie Chimique. Nous prions Monsieur le Doyen RICHARD d'accepter le témoignage de notre profonde reconnaissance.

- P R E M I E R E P A R T I E -

NOTIONS THEORIQUES SUR LA MONTMORILLONITE ET RAPPEL DE
QUELQUES-UNES DE SES PROPRIETES

I) Aperçu sur la structure cristalline de la montmorillonite:

Le minéral connu sous le nom de montmorillonite a été découvert au milieu de gisements argileux situés près de Montmorillon, dans la Vienne.- Ce minéral s'est révélé comme étant un hydrosilicate d'aluminium. C'est sa présence dans les produits naturels appelés bentonites qui détermine les propriétés remarquables de ces produits. Nous allons en premier lieu exposer succinctement la structure de la montmorillonite.

La montmorillonite est constituée par des cristaux qui prennent place parmi les plus petits cristaux naturels actuellement connus. On sait de façon certaine, aujourd'hui, que les minéraux argileux ont une structure phylliteuse: leurs cristaux sont en effet formés par l'empilement, selon des plans parallèles, d'un certain nombre de feuillets élémentaires, dont une lamelle de mica peut fournir l'image grossière à notre échelle.

Dans le cas de la montmorillonite, le cristal est formé par l'empilement d'une dizaine de feuillets; son épaisseur est voisine de 100 Å (MERING, 41). Chaque feuillet élémentaire de montmorillonite comprend 7 couches superposées, visibles sur la figure N° I:

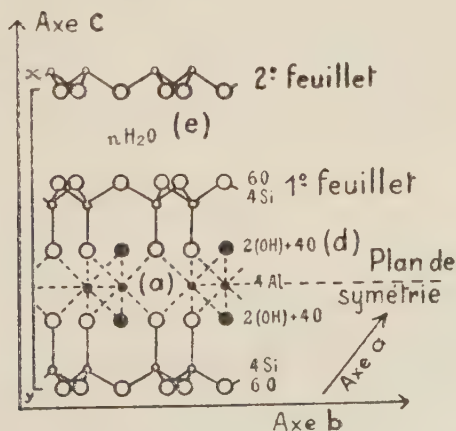
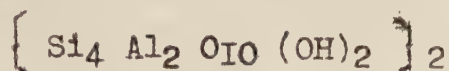


Figure N° I.

Ce feuillet est formé par l'enchaînement théoriquement indéfini dans le plan horizontal de "mailles unité", dont l'une a été représentée sur la figure I; le feuillet admet un plan de symétrie au niveau de la couche médiane qui est formée par des atomes d'aluminium. La formule brute de cette maille cristalline est la suivante:



En réalité, cette formule n'est jamais entièrement vérifiée, car la montmorillonite contient des quantités plus ou moins importantes de fer et de magnésium, qui se sont substituées atome à atome, à de l'aluminium.

2) Capacité d'échange des bases:

Les remplacements isomorphiques de l'ion $(\text{Al})^{+++}$ par l'ion $(\text{Mg})^{++}$ donnent naissance à des charges négatives non compensées. D'après de nombreux auteurs (notamment MARSHALL, 38, MERING, 40), ces charges négatives sont à l'origine du pouvoir de fixation et d'échange des bases que possède la montmorillonite; elles expliquent en effet l'attraction exercée par le feuillet de montmorillonite sur les cations, qui viennent alors se fixer entre les différents feuillets composant le cristal de montmorillonite. Ce dernier prend ainsi figure d'"anion montmorillonite" saturé par des cations tels que $(\text{H})^+$ ou $(\text{Na})^+$, ce qui donne une "montmorillonite-H" ou une "montmorillonite-Na" que nous écrirons en abrégé: MtH ou MtNa. Le cation peut ensuite être échangé contre un autre, d'après la réaction:



Cette réaction est réversible, elle est connue sous le nom de réaction d'échange des bases, ou de permutation, car elle a lieu également avec différentes "permutites" naturelles telles que les zéolithes (WYART, 48), ou synthétiques telles que des résines (BAUMANN, 4). La montmorillonite peut fixer environ 100 milliéquivalents de cation pour 100 grammes de silicate pur et sec.

3) Aptitude au gonflement:

Outre des cations, la montmorillonite est capable d'attirer des molécules d'eau qui pénètrent entre les feuillets et se disposent en couches monomoléculaires orientées. Le nombre de ces couches varie entre 1 et 4. Elles communiquent aux feuillets des écartements variant entre 3 et 12 Å (HENDRICKS et JEFFERSON, 22). Indépendamment de ce gonflement intracristallin, les paquets de feuillets for-

mant le cristal de montmorillonite sont susceptibles de fixer, sur leur surface externe, une quantité notable d'eau ayant une orientation faible ou nulle (MERING, 40). La montmorillonite peut ainsi fixer 10 à 20 fois son poids d'eau. (BOUTARIC et FABRY, 6), avec augmentation considérable de volume. Elle donne des suspensions douées d'une grande stabilité, et possédant la curieuse propriété connue sous le nom de thixotropie: les suspensions de montmorillonite sont capables de se gélifier par repos, et sont alors liquéfiables par simple agitation, de façon réversible et isotherme.

Les micelles de montmorillonite se comportent donc, vis-à-vis des électrolytes, comme des anions insolubles capables d'adsorber des cations en quantité limitée, et de s'hydrater dans de notables proportions.

4) Principes de quelques méthodes permettant la détermination de la capacité d'échange des bases:

L'intérêt de cette détermination ressort de ses applications à la pédologie et à l'agriculture (LAVOLLAY, 32, 33), et à l'épuration chimique des eaux (AUSTERWEIL, 2, 3). Elle a fait l'objet de nombreux travaux théoriques (DAVIS, 10; HOFMANN et GIESE, 24; JENNY, 25, 26; MAGISTAD et Collab., 37), etc.. Mais les différentes méthodes de dosage qui ont été proposées ne conduisent pas toujours à des résultats identiques.

Nous citerons d'abord la méthode décrite par GEDROÏZ (16) et par HISSINK (23); elle consiste à traiter la montmorillonite par un excès d'acide chlorhydrique dilué, de concentration comprise entre 0,2 et 0,1 N. Cet acide dissout les bases échangeables et les remplace par l'ion $(H)^+$. Il reste ensuite à doser, dans la solution chlorhydrique obtenue, les différents cations déplacés. Cette méthode est longue et délicate, car la montmorillonite naturelle peut avoir fixé un grand nombre de cations divers qui doivent être caractérisés et dosés séparément. De plus, si la montmorillonite initiale contenait une certaine proportion d'ions $(H)^+$, la méthode serait entachée d'une erreur par défaut.

Une deuxième méthode consiste à partir de Mth obtenue précédemment; on la sature par un alcali soluble jusqu'à neutralisation. Ce procédé exige un temps de contact prolongé entre l'argile et la base. En effet, l'anion montmorillonite est volumineux, insoluble, et il n'est saturé que lentement par le cation contenu dans la liqueur alcaline employée. C'est pourquoi différents auteurs (CHAPMAN,

7; MACABET, 35), font agir, sur une prise d'essai de montmorillonite, un excès connu d'alcali, puis déterminent la quantité de base qui n'a pas réagi.

Nous nous sommes aperçu, en employant cette dernière méthode, que l'excès d'alcali pouvait s'adsorber de façon moléculaire sur la montmorillonite, en vertu d'un mécanisme indépendant de l'échange des bases. Ce phénomène a retenu tout particulièrement notre attention. Nous l'étudierons dans la seconde partie de cette thèse (page 7).

5) Etude succincte de quelques produits naturels contenant de la montmorillonite:

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre (page 2), les roches à montmorillonite, et d'une façon générale tous les produits naturels contenant au moins 75 pour 100 de montmorillonite, sont connus sous le nom de bentonites, car la première argile de ce type fut découverte près de Fort-Benton, dans l'Etat de Wyoming (U.S.A.) (FRYDLANDER, 15).

Les propriétés des bentonites naturelles ou commerciales se rapprochent de celles de la montmorillonite pure; les bentonites gonflent facilement dans l'eau, elles fixent des cations en vertu de la réaction d'échange des bases. Mais les analyses effectuées sur différents échantillons de roches à montmorillonite nous montrent que ces produits contiennent de nombreuses impuretés: quartz, feldspath, mica, silice colloïdale, oxydes de fer, carbonates alcalino-terreux, ainsi qu'une certaine proportion de matière organique. De plus, la montmorillonite n'est pas saturée par un seul cation, mais par différents cations, en proportion variable d'un échantillon à l'autre. Enfin le remplacement isomorphique de l'aluminium par le fer ou le magnésium, signalé au début de cet exposé, conduit à des produits de composition centésimale fort variable. Aussi ne faut-il pas s'étonner des grandes différences qui existent dans les résultats d'analyses des produits naturels. C'est ainsi que deux montmorillonites provenant respectivement de Montmorillon et de Camp-Berteau (de LAPPARENT, 30), correspondent aux compositions centésimales suivantes:

	Montmorillon	Camp-Berteau
	-	-
SiO ₂	50	58,6
Al ₂ O ₃	20,2	22,3
Fe ₂ O ₃	0,7	3,1
OMg	0,2	3,9
OCa	1,5	2,5
Na ₂ O	1,3	---
H ₂ O	26,0	9,6
Au total:	99,9 pour cent	100,0 pour cent.

En dehors de ces différences de composition chimique, les produits naturels présentent aussi de grandes variations dans la taille des particules qui les constituent. Nous avons vu que le cristal de montmorillonite a une forme lamellaire. Pour évaluer la taille des différents cristaux, on a coutume de calculer le diamètre de la sphère équivalente, c'est-à-dire de la sphère de même densité qui, placée dans un même liquide, aurait même vitesse de chute que la particule argileuse. Les particules de montmorillonite peuvent être représentées par une sphère de diamètre équivalent compris entre 200.000 et 500 Å.

Il nous a paru indispensable, d'après ces résultats, de préparer un produit défini, contenant de la montmorillonite pure, formée de particules exactement calibrées. La méthode employée dans ce but, décrite par Bloch (5), sera exposée au début de la partie expérimentale du présent travail (page 11). A partir d'une bentonite brute, nous obtiendrons de cette façon une montmorillonite pure possédant à un haut degré les propriétés que nous avons précédemment décrites: pouvoir d'adsorption et d'échange des cations, capacité de gonflement. Nous étudierons en premier lieu la possibilité de fixer, sur ce produit, de la soude de façon moléculaire.

- D E U X I E M E P A R T I E -

ETUDE DE LA FIXATION DE MOLECULES DE SOUDE PAR LA
MONTMORILLONITE SODIQUE

Comme nous l'avons dit précédemment, l'étude du phénomène d'échange des bases présenté par la montmorillonite a suscité un grand nombre de travaux.

Par contre, il ne semble pas que l'adsorption de molécules minérales simples, telles que la soude, par la montmorillonite déjà saturée par des cations, ait été décrite. Nous allons examiner dans un premier chapitre les quelques travaux relatifs à la fixation de molécules minérales sur la montmorillonite et sur les minéraux argileux.

Nous exposerons ensuite les conceptions théoriques qui permettent d'expliquer ces résultats.

- P R E M I E R C H A P I T R E -

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES A L'ADSORPTION DES
MOLECULES PAR LA MONTMORILLONITE ET PAR D'AUTRES MINERAUX
ARGILEUX

La fixation moléculaire de la baryte par la montmorillonite saturée par l'ion $(Ba)^{++}$ a été décrite par MEHLICH (39). Cet auteur verse des quantités croissantes de baryte sur une argile naturelle acide; il remarque que, lorsque la neutralité est obtenue, pour un pH voisin de 8,6, l'argile peut encore fixer des ions $(Ba)^{++}$ et $(OH)^{-}$ en quantités équivalentes.

L'auteur explique cette adsorption moléculaire en supposant que les molécules de baryte s'insèrent entre les feuillets argileux: la baryte pourrait ensuite contracter des liaisons lâches avec deux tétraèdres SiO_4 opposés appartenant à deux feuillets différents.

Si cette hypothèse était vérifiée, la méthode de dé-

termination du pouvoir de fixation des cations, basée sur l'action d'un excès d'alcali soluble, serait constamment entachée d'une erreur par excès.

Mais il faut remarquer que les produits étudiés par MEHLICH sont des argiles non purifiées. Le dosage peut être perturbé par la présence d'ions sulfuriques susceptibles de précipiter le baryum sous forme de SO_4Ba . D'ailleurs, il a été trop souvent travaillé sur des produits bruts et les résultats obtenus dans ces conditions sont aisément sujets à critique.

ELGARALY et JENNY (13) constatent que l'ion $(\text{Zn})^{++}$ peut se fixer en quantité supérieure à la capacité d'échange que possède la montmorillonite brute, en donnant des ions $(\text{Zn OH})^+$ ou même $(\text{Zn Cl})^+$ adsorbés à la surface de l'argile. Ici encore, il semble que cette fixation moléculaire puisse être expliquée en faisant intervenir une impureté contenue dans toutes les montmorillonites naturelles. Les carbonates accompagnant la montmorillonite dans les terres brutes peuvent en effet précipiter l'ion $(\text{Zn})^{++}$ sous forme de $\text{CO}_3 \text{Zn}$.

Cependant BLOCH (5) a pu montrer que le chlorure d'argent est fixé irréversiblement par la montmorillonite pure lorsque l'on fait agir ClNH_4 sur une montmorillonite saturée par l'ion $(\text{Ag})^+$: il se forme un complexe $[\text{Mt}(\text{ClAg})\text{NH}_4]$ qui est fixé entre les feuillets argileux, dans lequel ni l'ion $(\text{Ag})^+$ ni l'ion $(\text{Cl})^-$ ne sont déplaçables.

De même JOHNSON & NORTON (27) admettent que, par addition de soude à une suspension aqueuse de kaolinite (minéral argileux voisin de la montmorillonite), la soude reste adsorbée de façon moléculaire en donnant une suite: Kaolinite-OH-Na. LONGCHAMBON et ZAJTMANN (34) en arrivent à une conclusion analogue pour expliquer les courbes d'électrotitration, par la soude, des argiles acides.

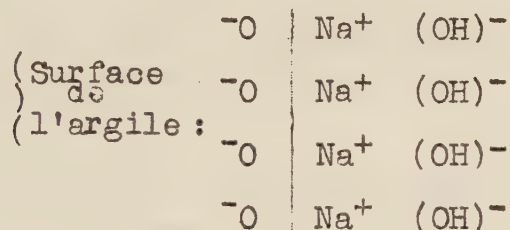
Mais, ces auteurs mis à part, il semble que l'opinion communément admise est que la micelle de montmorillonite se comporte comme un véritable anion (montmorillonite) $^-$, pouvant fixer entre 90 et 100 milliéquivalents de cations tels que $(\text{Na})^+$ pour 100 grammes de produit pur. Par contre, la montmorillonite ne pourrait pas fixer l'anion $(\text{OH})^-$, précédemment uni à $(\text{Na})^+$, dans la molécule de soude.

Cette opinion est en grande partie basée sur la théo-

rie de GOUY (18) encore appelée théorie de la "double couche" électrique, théorie qui a été reprise et appliquée aux argiles, notamment par FREUNDLICH (14).

Cet auteur suppose que, lorsqu'un électrolyte tel que la soude est mis en contact avec la montmorillonite, le cation $(Na)^+$ peut se fixer sur le silicate, chargé négativement. Au contraire l'anion $(OH)^-$ est repoussé par la surface argileuse, par suite des forces électrostatiques de répulsion existant entre les particules qui portent des charges de même signe. Mais l'anion $(OH)^-$ ne s'éligne pas notablement de la micelle argileuse, il tend en effet à se rapprocher de cette dernière, sous l'influence de forces d'attraction à longue distance que l'auteur assimile aux forces de VAN DER WAALS. Il y a donc équilibre, à un certain moment, entre ces forces d'attraction et les forces électrostatiques de répulsion: les anions entourent la micelle argileuse en formant une paroi chargée négativement, qui demeure à une distance faible et constante de la surface de l'argile chargée positivement par suite de l'adsorption des ions $(Na)^+$.

L'ensemble forme en quelque sorte un "condensateur moléculaire" (STERN, 47):



Dans ces conditions, il semble difficile d'admettre que l'anion $(OH)^-$ puisse être adsorbé par l'argile en même temps que le cation $(Na)^+$. S'inspirant de ces considérations, SCHOFIELD (45) a énoncé sa théorie de "l'adsorption négative": La répartition statistique des anions dans la suspension argileuse est telle qu'il y a une plus forte concentration d'anions, loin de la micelle, qu'au voisinage de la double couche ionique.

Cependant, d'après JOHNSON et NORTON (27) et d'après SCHOFIELD lui-même (46), il se pourrait que la théorie de GOUY ne puisse être appliquée de façon rigoureuse aux phénomènes d'adsorption observés avec les minéraux argileux. La "double couche" peut être diffuse: la distance entre les parois du "condensateur" formé, à la fois,

par la surface de la micelle argileuse, et par les anions, n'est pas forcément constante. Il se constituerait ainsi, autour de la micelle, une "atmosphère ionique" formée d'un certain nombre de couches d'ions, alternativement positives et négatives, et plus ou moins hydratées. De cette façon, l'adsorption par la montmorillonite d'anions et de cations, donc de molécules, serait possible, et ce phénomène serait indépendant de l'échange des bases: cette adsorption aurait pour siège l'eau de gonflement extérieure au cristal de montmorillonite.

Un tel phénomène semble avoir été mis en évidence par BLOCH (5) grâce à des mesures de conductivité: une suspension aqueuse de montmorillonite sodique dissout beaucoup plus d'hydrate de magnésium que ne le fait un égal volume d'eau pure.

Ce phénomène correspondrait à une adsorption d'ions $(Mg)^{++}$ et $(OH)^{-}$ dans l'eau de gonflement des micelles.

En conclusion, il semble que l'adsorption d'anions et de cations sur une montmorillonite déjà saturée soit concevable, bien que les travaux classiques sur l'adsorption, tels que ceux de GOUY et de FREUNDLICH, n'aient pas laissé prévoir un tel phénomène. Ce dernier n'avait d'ailleurs jamais été clairement montré avec des montmorillonites purifiées, mais nous pensons l'avoir irréfutablement mis en évidence.

Nous allons maintenant examiner nos résultats expérimentaux. Nous exposerons en premier lieu la technique qui nous a permis d'obtenir une montmorillonite purifiée et entièrement saturée par le sodium.

o
o o

- CHAPITRE II -

=====

PREPARATION DE LA MONTMORILLONITE SODIQUE
PURE.

I) Purification de l'argile brute: Nous employons une montmorillonite naturelle d'origine marocaine, la "Terre de Taourirt", qui se présente sous forme de morceaux blancs, happant à la langue, faciles à casser, souillés de mica, de quartz et d'oxydes de fer. Ce produit, grossièrement pulvérisé, est mis en suspension aqueuse à la concentration de 2 pour 100. La suspension homogène obtenue est additionnée de lessive de soude à 40 pour 100, à raison de 17 cm³ de lessive par litre de suspension, de façon à remplacer les cations alcalino-terreux contenus dans la Terre brute par le cation sodium. Cette opération favorise la dispersion des particules d'argile.

La suspension est ensuite soumise à une centrifugation fractionnée, grâce à la supercentrifugeuse SHARPLES, à débit continu. Une première supercentrifugation a pour but d'éliminer les impuretés les plus grossières, ainsi que les particules de montmorillonite ayant un diamètre équivalent supérieur à 4.000 Å. Nous centrifugeons pour cela à une vitesse de 10.000 t/mn., avec un débit à l'injection de 5 cm³/s. La suspension qui sort de l'appareil est ensuite supercentrifugée à une vitesse de 37.000 t/mn. avec un débit de 1 cm³/s. Nous recueillons les particules de montmorillonite séparées au cours de cette seconde opération. Ces particules ont, d'après les dimensions de notre appareil, un diamètre équivalent minimum égal à 520 Å. (HAUSER, 20). Le liquide sortant est jeté, ce qui permet d'éliminer les sels solubles et la silice colloïdale. Les particules recueillies, dont le diamètre équivalent est ainsi compris entre 520 et 4.000 Å, sont ensuite soumises à l'action de l'eau oxygénée à 110 volumes qui élimine la matière organique. Enfin, une électrodialyse permet d'éliminer les cations échangeables et les carbonates insolubles.

Le produit ainsi obtenu est formé d'une montmorillonite calibrée, entièrement débarrassée des impuretés diverses, et saturée par le cation (H)⁺ (MtH).

2) Préparation de la montmorillonite sodique: Nous avons

vu (page 4) que les méthodes employées par différents auteurs pour déterminer la capacité de fixation et d'échange des bases de la montmorillonite étaient longues à exécuter et parfois sujettes à critique. Pour déterminer de façon précise la quantité de soude neutralisant exactement la montmorillonite saturée par l'ion $(H)^+$, préparée suivant la technique décrite ci-dessus, nous avons employé la méthode décrite par GLAESER (17), qui nous a paru la plus correcte.

GLAESER traite des prises d'essai identiques de MtH par des quantités croissantes de base en solution. Chaque prise d'essai est ensuite agitée, puis centrifugée, et l'excès de base est dosé en présence de phénolphthaléine. En portant en abscisses les quantités de base ajoutées, et en ordonnées les quantités de base résiduelles titrées dans chacun des liquides de centrifugation, on obtient une série de points qui se placent sur une droite. Celle-ci est prolongée jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses. Ce point d'intersection définit la capacité d'échange des cations: grâce à cette extrapolation, la valeur trouvée n'est pas influencée par une éventuelle adsorption de l'alcali.

Nos échantillons de MtNa ont toujours présenté, en employant cette méthode de détermination, une capacité de fixation et d'échange des cations égale à 93 milliéquivalents pour 100 grammes de montmorillonite séchée à 105°.

Pour préparer la montmorillonite saturée par le sodium (MtNa), nous traitons la montmorillonite acide obtenue après électrodialyse, par la quantité de soude correspondant exactement au chiffre trouvé ci-dessus. La suspension est soumise à une agitation prolongée durant une journée, après quoi la montmorillonite a fixé la totalité de l'alcali en se transformant en montmorillonite sodique. Celle-ci communique à l'eau un pH de 8,5 qui n'augmente pas avec le temps: elle ne contient donc pas de soude libre. Si, lorsque nous agitions ce produit avec de la soude, nous retrouvons, fixés sur l'argile, plus d'ions $(Na)^+$, et même d'ions $(OH)^-$, que dans le produit original, nous pouvons parler à juste titre d'une fixation de soude s'ajoutant à la capacité d'échange des bases.

- CHAPITRE III -

=====

- PARTIE EXPERIMENTALE: ESSAIS PRELIMINAIRES -

Pour tenter de fixer de la soude sur la montmorillonite sodique, nous avons fait agir une quantité définie de la base sur l'argile préalablement dispersée dans l'eau distillée; nous avons agité mécaniquement le mélange, puis nous l'avons centrifugé et nous avons dosé, dans le liquide surnageant, les ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$. Nous avons employé la soude, parce que cet alcali n'est pas susceptible de donner un échange de base avec la montmorillonite sodique. Au contraire, la potasse, par exemple, aurait pu, en remplaçant l'ion $(Na)^+$ fixé sur la montmorillonite par l'ion $(K)^+$, donner des résultats moins nets. Nous cherchions ainsi à déterminer s'il y avait fixation de soude sur une montmorillonite sodique neutre, et dans l'affirmative,

1°) si les ions $(OH)^-$ et $(Na)^+$ étaient fixés sur la montmorillonite en quantité équivalente,

2°) si la quantité de soude fixée dépendait du temps pendant lequel la montmorillonite était agitée avec la liqueur alcaline,

3°) si la quantité de soude fixée était fonction de l'excès de soude ajouté.

I.- Fixation de soude par la montmorillonite sodique.-

Nous avons employé une montmorillonite pure, entièrement saturée par le sodium, et séchée à 105° . Des prises d'essai d'un gramme ont été dispersées, grâce à un agitateur électrique à palettes, dans 50 cm³ d'eau distillée, puis additionnées de 2 cm³ de soude normale. Le mélange a été agité pendant 3 heures dans un erlenmeyer bouché, puis il a été centrifugé.

Le culot a été lavé à l'eau distillée. Après nouvelle agitation et centrifugation, les liquides ont été réunis, complétés à 100 cm³ et dosés par l'acide sulfurique 0,02 N, qui eût correspondu volume à volume à la dilution de soude s'il n'y avait pas eu fixation de l'alcali.

Dans une autre prise d'essai, nous avons dosé le sodium présent dans le liquide, suivant la technique indiquée par Charlot (8), par formation de sel de Streng, au moyen du réactif de Blanchetière préparé suivant DENIGES (11).

L'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium était séparé par filtration sur un creuset en verre d'Iena (G^4), lavé à l'alcool saturé de réactif de Blanchetière, puis dissout dans l'eau; les sels d'uranyle étaient réduits en sels uraneux par l'hydrogène naissant ($SO_4H_2 + Zn$), et ceux-ci dosés par MnO_4K 0,1 N.⊕

D'autre part, le culot argileux a été traité par l'acétate de magnésium en solution à 10 pour 100, de façon à déplacer les ions $(Na)^+$ fixés sur la montmorillonite en vertu du mécanisme de l'échange des bases (voir page 3). Le dosage du sodium contenu dans la liqueur obtenue permettait de vérifier notre mode opératoire. Nous avons ajouté 200 milliéquivalents (200 méq.) de soude à la MtNa qui en contenait déjà 93 pour 100 g.; la somme des quantités de sodium respectivement trouvé dans le liquide surnageant, et extrait du culot de centrifugation, devait donc être égale à 293 milliéquivalents, aux erreurs d'expérience près.

Les résultats obtenus ont été les suivants:

TARLEAU N° I

Action de la soude (200 méq.) sur la montmorillonite sodique (à 93 méq. de Na pour 100 g.) Les résultats sont exprimés en méq. pour 100 g. de montmorillonite séchée à 105° .

Ions $(Na)^+$ dosés : dans les liqui- des de centri- fugation.	dans la solu- tion d'acéta- te de Mg.	Total des ions $(Na)^+$	Ions $(OH)^-$ do- sés dans les liquides de cen- trifugation.
I49	I38,5	287,5	I52-I52
I46	I41,5	287,5	I50-I46

Si la soude ne s'était pas fixée sur la montmorillonite

⊕ Nous remercions bien vivement Monsieur le Professeur CORDEPARD, d'avoir mis à notre disposition l'acétate d'uranyle pur indispensable à la poursuite de nos recherches.

sodique, nous devrions trouver dans les liquides de centrifugation, 200 méq. d'ions $(Na)^+$ et d'ions $(OH)^-$, et 93 méq. d'ions $(Na)^+$ devraient se trouver dans la liqueur d'extraction de l'argile. Or, nous n'avons trouvé en moyenne que 148 méq. d'ions $(Na)^+$ et 150 méq. d'ions $(OH)^-$ dans les liquides de centrifugation; la quantité d'ions $(Na)^+$ disparue a été retrouvée en grande partie après extraction de l'argile; celle-ci contenait en effet en moyenne 140 méq. d'ions $(Na)^+$, au lieu de 93. (Nous n'avons pas dosé, dans ces essais préliminaires, les ions $(OH)^-$ susceptibles d'être fixés sur la montmorillonite sodique, car leur dosage volumétrique en présence d'un excès d'acétate de magnésium est peu précis). Nos résultats semblaient donc indiquer qu'environ $(200 - 150) = 50$ méq. d'ions $(OH)^-$ et $(Na)^+$ s'étaient fixés sur la montmorillonite sodique. Cette fixation avait bien un caractère moléculaire puisque les ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$ s'étaient fixés en quantité sensiblement équivalente. Cependant, l'écart qui existe entre le sodium dosé (287,5 méq.) et le sodium préexistant (293 méq.), nous a incité à tenter d'améliorer notre mode opératoire.

2.- Influence du temps d'agitation sur la fixation de la soude par la montmorillonite sodique:

Nous avons voulu également, dans ces essais préliminaires, déterminer rapidement si le temps de contact entre la soude et la montmorillonite sodique avait une répercussion sur la quantité de soude fixée. Dans ce but, nous avons employé le même mode opératoire que précédemment: Nous avons agité un gramme de MtNa avec 50 cm³ d'eau distillée et 2 cm³ de soude N pendant trois heures, ou pendant 27 heures, ou pendant 58 heures. Alors que nous retrouvions dans les eaux mères, après trois heures d'agitation, environ 150 méq. d'ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$ rapportés à 100g. de MtNa, nous avons dosé, après 27 heures de contact entre la soude et MtNa, 126 méq. d'ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$ pour 100 g. de MtNa. Après 58 heures d'agitation, nous en avons retrouvé 122 méq. pour 100 g. Une agitation prolongée semblait donc favoriser la fixation de la soude, puisque nous retrouvions moins de soude libre, après 27 heures d'agitation (126 méq.) qu'après 3 heures (150 méq.), mais la différence nous a paru faible. Une agitation pendant un temps supérieur à 27 heures semblait inutile, car les chiffres trouvés après 27 ou 58 heures d'agitation étaient très voisins.

3.- Action de quantités croissantes de soude sur la montmorillonite sodique:

Nous avons également, dans ces essais d'orientation,

cherché à savoir si la fixation de la soude par la montmorillonite était une réaction limitée, susceptible d'être influencée par la présence d'un excès de soude dans le milieu réactionnel. Aussi, avons-nous fait agir des quantités variant entre 1 et 12 cm³ de NaOH N sur des prises d'essai de montmorillonite égales à un gramme, en employant le même mode opératoire que précédemment. Les résultats ont été reproduits dans le tableau N° 2.

- TABLEAU N° 2 -

Dosage des ions (OH)⁻ et (Na)⁺ dans les liqueurs alcalines après un contact de trois heures avec la montmorillonite sodique.

Quantité de NaOH ajoutée exprimée en cm ³ de NaOH N pour 1 g. de Mt.	Quantité de NaOH ajoutée exprimée en méq. pour 100g. de Mt.	Quantité de NaOH retrouvée en méq. pour 100 g. de Mt.	Quantité de NaOH fixée sur la Mt. en méq. pour 100 g.
1	100	54,0	46,0
1,5	150	105,0	45,0
2	200	147,2	52,8
3	300	241,2	58,8
4	400	353,6	46,4
7	700	652,7	47,3
9	900	795,5	104,5
12	1200	1106,5	93,5

Le désordre de ces valeurs semble difficilement interprétable. Aussi avons-nous cherché si une cause d'erreur ne s'était pas introduite dans notre mode opératoire. Nous avons pensé (et nos essais ultérieurs l'ont confirmé), que la grande finesse des particules de la montmorillonite employée pouvait être responsable de ces résultats déconcertants. En effet, il a été impossible, par simple centrifugation, d'obtenir un liquide absolument limpide, et dépourvu d'effet Tyndall. Ce liquide contient donc toujours une certaine quantité de montmorillonite sodique en suspension, et par conséquent, nous y retrouvons l'ion (Na)⁺, et l'alcalinité que le silicate y introduit. De plus, lors du dosage du sodium contenu dans le même liquide, la montmorillonite

reste mélangée avec le sel de Streng. C'est pourquoi nous ne pouvons doser le sodium par la méthode pondérale, plus précise que la méthode manganométrique décrite plus haut, car cette méthode pondérale serait toujours entachée d'une erreur par excès. L'extrait sec de la totalité des liquides obtenus par centrifugation a même pu atteindre dans certains cas, 0,511 g. pour 1 g. de montmorillonite mise en oeuvre, déduction faite de la soude dissoute dans les liquides. C'est donc environ la moitié de la prise d'essai initiale de montmorillonite qui pouvait rester dispersée dans le liquide issu de la centrifugation.

Nous nous sommes efforcés d'obtenir un liquide limpide, susceptible de conduire à des résultats exacts et reproductibles, et de permettre un dosage pondéral du sodium, en tentant de séparer toute la montmorillonite des eaux mères. Les procédés employés et les résultats obtenus font l'objet du chapitre suivant.

o
o o

- CHAPITRE IV -

=====

MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE ADOPTÉE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) Séparation des fines particules de montmorillonite en suspension dans les liquides de centrifugation.

Même après des temps de centrifugation allant jusqu'à 58 heures, nous avons constaté que le liquide surnageant le culot argileux était opalescent et qu'il présentait l'effet Tyndall. Il est remarquable d'ailleurs que, dans d'autres expériences, le liquide semblait optiquement vide, mais était coloré en jaune. Nous avons pensé dans ce cas à la présence d'impuretés telles que les ions ferriques, pouvant provenir de la centrifugeuse. Or, le liquide analysé ne contenait pas de fer, et l'extrait sec d'un tel liquide nous a montré qu'il s'agissait, en réalité, de montmorillonite que la centrifugation avait été incapable de séparer. Il nous a donc fallu trouver une méthode capable d'éliminer les plus fines particules de montmorillonite dont la taille (Voir page 6) est voisine de 500 Å.

a) Emploi de la dialyse. Une feuille de parchemin véritable, préalablement humidifiée, est adaptée à l'une des extrémités d'un tube de verre cylindrique de 6 cm. de diamètre, et la suspension de montmorillonite sodique y est introduite. L'appareil est plongé dans un cristallisateur rempli d'eau distillée. A notre grande surprise, la soude ne semble pas dialyser car, au bout de trois jours, l'eau qui se trouve à l'extérieur de l'appareil est absolument neutre et ne contient pas non plus d'ions $(Na)^+$. Cette constatation peut s'interpréter en admettant que des forces d'attraction existent dans la suspension argileuse, entre les micelles de montmorillonite et les ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$, ce que nos essais préliminaires avaient déjà mis en évidence. Ce phénomène corrobore nos résultats futurs montrant que la soude peut se fixer sur la montmorillonite sodique, et qu'elle n'est déplacée que grâce à de nombreux lavages, d'autres agents chimiques ou physiques étant inaptes à rompre cette fixation.

b) Filtration sur collodion: Nous avons tenté quelques

essais en employant du parchemin, mais les pores de ce dernier laissent passer les particules de montmorillonite dès qu'on établit une dépression. Nous avons ensuite employé une membrane découpée dans une feuille de rhodoid ayant une épaisseur de 0,02 cm., mais le filtrat étant légèrement opalescent, nous avons remplacé le rhodoid par une membrane de collodion. Après de nombreux essais infructueux ou difficilement reproductibles, nous nous sommes inspirés des travaux de PACU (44), de GRABAR (19), et de DUCLAUX (12).

Nous préparons des membranes de collodion possédant des pores calibrés, ce qui se réalise en évaporant lentement et à température constante des collodions de composition déterminée. Les membranes sont ensuite laissées en contact avec de l'eau qui les transforme en un gel semi-perméable. Ce dernier est découpé et placé sur l'appareil décrit par Grabar.

Nous préparons en premier lieu un collodion selon la formule donnée par GRABAR (19):

Nitrocellulose sèche	4 g.
Alcool propylique normal	30 g.
Acétate d'éthyle	66 g.

Cette formule permettrait, d'après Grabar, d'obtenir des membranes dont les pores ont un diamètre égal à 65 Å.

Par la suite, nos essais nous ont montré que le collodion du Codex, évaporé à la température du laboratoire jusqu'à consistance sirupeuse, de façon à ce qu'il perde le tiers de son poids, donne des résultats au moins aussi satisfaisants que le mélange préparé d'après la formule ci-dessus.

Environ 5 cm³ de l'un ou de l'autre de ces collodions sont versés lentement, à la pipette, sur un carreau de céramique vernissée placé dans une étuve réglée à 22°. Le collodion est étalé en une couche régulière en s'aidant d'une deuxième plaque vernissée que l'on fait glisser sur la première; chaque plaque est ainsi tapissée d'une membrane adhérente qui sera séchée par évaporation, jusqu'à ce que le doigt ne laisse qu'une très légère empreinte à la surface de la masse gélifiée. Les membranes adhérant à leur support de céramique sont immergées dans

l'eau distillée à 15° pendant deux heures. Le filtre de collodion se décolle alors facilement de la plaque de céramique, il est découpé et placé sur la plaque filtrante de l'appareil de GRABAR.

Ce dernier est formé d'un tube entonnoir muni d'une plaque filtrante en verre poreux d'Iéna (G₁). Pour permettre de placer et d'enlever facilement la membrane de collodion, le tube de verre a été rendu amovible et sa section s'applique sur la plaque filtrante grâce à un joint de caoutchouc, le tout étant maintenu en place par des vis de serrage.

Une bonne membrane laisse passer deux à trois gouttes d'eau distillée par minute lorsque l'appareil de GRABAR, contenant 15 cm³ d'eau distillée, est placé sur une fiole à vide dans laquelle s'exerce un vide correspondant à 700 mm. de mercure.

Cette méthode mise au point, non sans de nombreux tâtonnements, nous permet d'obtenir un filtrat, à peine coloré, contenant parfois cependant des traces de la montmorillonite mise en oeuvre.

Nous avons finalement vérifié que l'appareil de GRABAR ne pouvait introduire d'erreur dans le dosage de la soude: 2 cm³ de NaOH N sont introduits dans l'appareil, le filtrat recueilli et additionné des liquides de lavage, nécessite bien exactement 2 cm³ d'SO₄H₂ N pour sa neutralisation. Cet essai montre également que le filtre de collodion ne retient pas de soude malgré son aspect gélifié.

2) Premiers dosages effectués sur des liquides ultrafiltrés; leur critique:

Nous avons tout d'abord pensé doser par la méthode polarographique le sodium dans les liquides ultrafiltrés. Mais cette méthode s'est révélée impossible à employer, car elle ne donne de résultats précis dans le dosage du sodium, qu'à partir d'une concentration voisine de 0,30 g. en ions (Na)⁺ par litre, alors que nos liquides en contenaient au maximum 0,12 g. C'est pourquoi nous avons recommencé les essais décrits dans le chapitre III en opérant sur des liquides centrifugés et ultrafiltrés. Nous avons employé dans ce but la technique suivante:

1 gramme de montmorillonite sodique pure est dispersé

dans 35 cm³ d'eau distillée et additionné de 2 cm³ de soude N. Après agitation durant 3 heures, et centrifugation pendant 30 minutes, le liquide surnageant le culot argileux est prélevé et introduit dans un matras jaugé de 50 cm³. Le tube à centrifugation est rincé deux fois, les liqueurs obtenues servant à compléter le premier liquide à un volume de 50 cm³. Des prises d'essai aliquotes, égales à 10 cm³, sont ultrafiltrées dans l'appareil de GRABAR. Il est indispensable de laver l'appareil à l'eau et de compléter une nouvelle fois l'ensemble de ces liquides ultrafiltrés à un volume connu.

Sur la liqueur ainsi ultrafiltrée et limpide, nous dosons:

1) les ions (OH)⁻, sur une prise d'essai égale à 10 cm³, par une solution d'acide sulfurique 0,01 N, en présence d'hélianthine, de phénolphtaléine ou d'alizarine. Ces indicateurs nous donnent des résultats tout-à-fait comparables.

2) les ions (Na)⁺, par pesée du sel de STRENG obtenu après action du réactif de Blanchetière.

Le sédiment de montmorillonite, obtenu dans la centrifugation précédente, est ensuite repris par 35 cm³ d'eau distillée. Les mêmes dosages sont effectués sur la liqueur obtenue après ultrafiltration de ce liquide de lavage. Nous poursuivons ensuite les lavages de la montmorillonite cinq fois consécutives.

Les résultats sont reproduits dans le tableau N° 3.

(Voir page 22)

- TABLEAU N° 3 -

Dosage des ions $(OH)^-$ et $(Na)^+$ dans les liquides ultrafiltrés, après contact avec la montmorillonite.

-(Résultats exprimés en méq. pour 100 g. de montmorillonite).

N° d'O/	1°) Ions $(Na)^+$	Eaux-mères	Ordre des liquides de lavage						Total
			1er	2ème	3ème	4ème	5ème	6ème	
1		I56	20	2,5	1,5	1,5	0,5	9	191,00
2		I58	13	2,9	0	0,65	0,65	10	185,20
3		I59	12	2,6	0,65	0,3	0,9	15	190,45
4		I49	22	0	0	0	-	0	171,00
	2°) Ions $(OH)^-$								
1		I56	16	2	2	2	2	13	193,00
2		I56	16	2	3	2	2	12	193,00
3		I46	18	0	0	4	5	6	179,00
4		I48	20	0	0	0	0	0	168,00

En considérant ce tableau, nous voyons que nous retrouvons en moyenne 170 méq. d'ions $(OH)^-$ et d'ions $(Na)^+$ dans les eaux mères et dans la liqueur correspondant à un premier lavage du culot argileux. 30 millimolécules de soude environ sont fixées sur 100 g. de montmorillonite. Cette fixation a donc bien un caractère moléculaire. Mais, si nous reprenons de nombreuses fois la montmorillonite par l'eau distillée, nous arrivons grâce à cinq lavages supplémentaires à retrouver jusqu'à 20 méq. d'ions $(OH)^-$ aussi bien que d'ions $(Na)^+$. La fixation de la soude par la montmorillonite sodique est donc possible, mais cette fixation est assez labile: la soude adsorbée quitte petit à petit la montmorillonite sous l'influence de nombreuses agitations avec de l'eau distillée.

Cependant nos essais sont passibles d'au moins trois causes d'erreur malgré un mode opératoire déjà délicat:

I. Les nombreuses reprises par l'eau, suivies d'ultrafiltration et de lavages, ont pu provoquer des pertes, d'où erreur par défaut.

2. Des essais témoins nous ont montré que notre eau distillée contenait du sodium en proportion appréciable et très variable d'un essai à l'autre. C'est ainsi que 10 cm³ d'eau distillée peuvent conduire à un précipité de sel de STRENG égal à 0,0118 g. Comme nous employons dans nos lavages 7,4 cm³ d'eau distillée, le sodium qu'elle apporte compterait pour 3,84 méq. rapportés à 100 g. de montmorillonite. Il nous a semblé indispensable d'employer dans nos dosages de l'eau bidistillée.

3. Les liquides soumis à l'ultrafiltration contiennent de très fines particules de montmorillonite, qui restent sur la membrane de collodion lors de l'ultrafiltration. Il paraît utile de les recueillir et de les joindre au culot obtenu après centrifugation. De cette façon, nous traiterons l'ensemble de la prise d'essai initiale de montmorillonite, et en particulier les particules les plus fines, qui sont sans doute les plus actives dans la fixation de la soude.

Toutes ces remarques nous conduisent au mode opératoire définitif que voici:

3) Emploi d'une technique rigoureuse dans la détermination de la soude fixée par la montmorillonite sodique:

Nous opérons cette fois sur une prise d'essai plus faible, de façon à n'employer qu'un seul tube à centrifugation et à diminuer le volume des eaux-mères, ce qui va nous permettre d'ultrafiltrer la totalité du liquide obtenu après centrifugation. Nous gardons cependant les mêmes proportions de soude et d'eau distillée que précédemment, par rapport à la prise d'essai de montmorillonite.

a) Mode opératoire:

0,20 g. de montmorillonite sodique pure et séchée à 105° sont introduits dans un tube à centrifugation à vis de 35 cm³, et additionnés de 3,4 cm³ d'eau bidistillée et de 4 cm³ de soude 0,1 N. Le tube à centrifugation, bouché avec un bouchon de caoutchouc, est soumis durant 3 heures à une forte agitation mécanique. Le mélange est ensuite centrifugé. Le liquide surnageant le culot de montmorillonite est prélevé en totalité et ultrafiltré sur collodion, le filtrat est complété à un volume connu (50 cm³) et se prête ainsi au dosage des ions (Na)⁺ et (OH)⁻. Nous tenons compte, dans chaque dosage, d'un témoin préparé avec de l'eau bidistillée pure, qui ne contient d'ailleurs que des

traces de sodium, de l'ordre du dixième de milligramme. Les eaux-mères ayant été ainsi séparées de la montmorillonite, cette dernière est reprise par 7,4 cm³ d'eau bi-distillée, 5 fois consécutives. Nous avons soin, chaque fois, de prélever sur la membrane de collodion la pellicule gélifiée formée de montmorillonite gonflée, afin de soumettre ce gel à l'action des eaux de lavage. Chaque liquide de lavage est traité par la même méthode que les eaux mères, et soumis au dosage des seuls ions (Na)⁺. Les déterminations précédentes nous ont en effet montré que les quantités d'ions (OH)⁻ et (Na)⁺ trouvées dans chaque liquide de lavage étaient pratiquement équivalentes; c'est pourquoi nous utilisons la totalité des liqueurs pour effectuer plusieurs dosages comparatifs de l'ion (Na)⁺ et nous ne dosons pas les ions (OH)⁻ qui accompagnent cet élément. Les résultats de ces différentes opérations sont groupés dans le tableau N° 4.

- TABLEAU N° 4 -

Dosage des ions (OH)⁻ et (Na)⁺ dans les liqueurs précédemment en contact avec la montmorillonite.

(Résultats exprimés en méq. et rapportés à 100 g. de montmorillonite séchée à 105°.

Eaux-Mères		(Na) ⁺ dosés dans les liquides de lavages		(Na) ⁺ Total
(OH) ⁻	(Na) ⁺	1 ^o , 2 ^o , 3 ^o lavages (ensemble)	4 ^o , 5 ^o lavages (ensemble)	
I30	I29	68	3	200
I27	I28	70	2	200
II8	II6	65	21	202

Nous avons naturellement vérifié que les nombreux lavages effectués sur la montmorillonite sodique n'étaient pas susceptibles, par eux-mêmes, d'entraîner de la soude par suite de l'hydrolyse de l'argile sodique: la montmorillonite sodique pure, agitée une première fois pendant trois heures dans l'eau bidistillée, ne lui cède que 2,9 méq. de (Na)⁺ pour 100 g. Agitée une seconde fois pendant 5 heures avec de l'eau, elle ne cède plus que 0,6 méq. de sodium pour 100 g. Nous devrions donc trouver, au lieu de 200 méq. de (Na)⁺ pour 100 g., 200 + 2,9 + 0,6 = 203,5 méq.

b) Discussion:

Nous pouvons cette fois conclure avec certitude à la fixation initiale d'environ 75 méq. d'ions $(Na)^+$ et d'ions $(OH)^-$ sur la montmorillonite sodique, par action d'un excès de soude. La soude fixée peut être déplacée par lavages répétés, mais le déplacement est laborieux: 5 lavages au moins sont nécessaires pour éluer la totalité de la soude adsorbée.

Cependant, puisqu'aucun réactif chimique, à part l'eau bidistillée, n'a été employé pour déplacer la soude fixée, il est permis de penser que cette dernière est adsorbée en vertu d'un mécanisme purement physique. La capacité d'échange des bases de la montmorillonite ne doit pas intervenir dans cette fixation. Les molécules de soude seraient sans doute adsorbées à la surface des empilements de feuillets qui constituent le microcristal de montmorillonite.

Il résulte de nos expériences que la méthode qui consiste à déterminer la capacité de fixer du sodium présentée par une montmorillonite, en traitant celle-ci par un excès de soude, est entachée d'erreur (à moins de récupérer la soude adsorbée par une série d'au moins 5 lavages suivis d'ultrafiltrations!).

Puisqu'il est nécessaire de récupérer les particules argileuses les plus fines, qui se déposent sur la membrane de collodion, pour retrouver la totalité de la soude mise en oeuvre, nous avons pensé que ces fines particules, capables de s'hydrater fortement, devaient jouer un rôle primordial dans la fixation initiale de la soude par la montmorillonite sodique. C'est pourquoi nous avons, au chapitre V, traité de l'influence de la taille des particules de montmorillonite dans le phénomène que nous avons mis en évidence.

4) Conclusions du Chapitre IV:

Par emploi d'une technique précise mettant en jeu notamment l'ultrafiltration, nous avons pu montrer la fixation relativement labile d'une quantité appréciable d'ions $(OH)^-$ et d'ions $(Na)^+$ (environ 70 méq. pour 100 g.) sur la montmorillonite préalablement saturée par le sodium, et mise en contact avec un excès de soude. Cette fixation a lieu facilement, puisque 3 heures d'agitation

sont suffisantes dans tous les cas pour permettre l'adsorption moléculaire de la soude. Cependant cette fixation n'est pas irréversible: l'élution a pu être obtenue par des lavages répétés et prolongés avec de l'eau distillée, indiquant ainsi que les molécules de soude étaient adsorbées à la surface des feuillets de montmorillonite, par un processus purement physique, en formant ainsi une atmosphère ionique autour des micelles argileuses. La mesure de la capacité d'échange des bases de la montmorillonite au moyen de la soude ne peut donc être correcte que si l'excès de soude est éliminé, hors de la montmorillonite hydratée, grâce à 5 lavages au moins, les fines particules d'argile étant récupérées chaque fois par ultrafiltration.

o
o o

- CHAPITRE V -

=====

FIXATION DE LA SOUDE SUR DES PARTICULES
DE MONTMORILLONITE EXACTEMENT CALIBRÉES

=====

La montmorillonite purifiée que nous employons a été séparée, par supercentrifugation, des éléments trop grossiers ou trop tenus qui l'accompagnent dans les produits naturels. Le calcul a montré que les microcristaux qui la composent ont des sphères équivalentes (voir page 11) dont les diamètres sont compris entre 500 et 4.000 Å. Lorsque nous centrifugeons une suspension aqueuse contenant ce produit purifié, les particules les plus grosses se déposent d'abord et tapissent le fond du tube à centrifugation; puis se sédimente un gel dont le volume augmente avec le temps de centrifugation, ce qui correspond au dépôt de particules de plus en plus petites et fortement hydratées.

Nous nous sommes proposés de doser les ions $(Na)^+$ retenus dans les différents éléments de ce sédiment, afin de mettre en évidence le rôle important joué par les fines particules de montmorillonite dans l'adsorption moléculaire de la soude.

I) Comparaison des résultats obtenus en dosant le sodium dans le gel de montmorillonite, et dans la partie inférieure du sédiment composé des particules les plus grosses.

a) Mode opératoire: 0,20^g de MtNa sont dispersés dans 3,4 cm³ d'eau bidistillée additionnée de 4 cm³ de soude 0,1 N; après trois heures d'agitation, nous centrifugeons jusqu'à ce que les plus fines particules se soient déposées en donnant un gel argileux translucide occupant environ un demi centimètre de hauteur dans le tube à centrifuger que nous employons. Ce gel est thixotropique, c'est-à-dire qu'il se liquéfie sous l'influence d'une agitation mécanique (voir page 4). Nous utilisons cette propriété pour séparer partiellement ce gel du sédiment argileux inférieur: après avoir prélevé les eaux-mères, nous secouons le tube à centrifu-

gation, et le gel ainsi liquéfié coule le long du tube. Nous parvenons à en recueillir 0,15 cm³ environ. Il nous reste à déterminer la concentration en ions (Na)⁺ dans les eaux-mères, dans le gel, et dans le culot inférieur peu hydraté restant dans le tube à centrifugation. Les eaux-mères sont ultrafiltrées en totalité, et soumises au dosage pondéral du sodium. Le gel est pesé, puis soumis à l'extraction acétique qui dissout la soude adsorbée et déplace le sodium suivant l'équation:



La liqueur acétique ainsi obtenue est traitée en vue du dosage pondéral du sodium. Le résidu de ce traitement acétique, formé de fines particules de montmorillonite acide, est séché et pesé. De cette façon, nous pouvons déterminer par le calcul la quantité de sodium qui sature ces fines particules en vertu du mécanisme de la fixation des cations (93 méq. pour 100 g.) Une même série d'opérations permet de déterminer la concentration en sodium dans le sédiment argileux le plus dense.

Nous retrouvons dans le gel une concentration en ions (Na)⁺ supérieure à celle existant dans les eaux mères et dans le sédiment inférieur.

Dans l'expérience N° I (voir tableau N° 5), le volume des eaux-mères est de 5,76 cm³. Nous complétons ces liquides à 50 cm³ avec de l'eau bidistillée et effectuons les dosages de l'ion (Na)⁺ sur des prises d'essai de 10 cm³. Le poids du sel de Streng obtenu dans ces dosages est égal à 0,0948 g. ± 0,0002; nous en déduisons le poids de sel de Streng correspondant à l'ion (Na)⁺ contenu dans 10 cm³ de l'eau bidistillée employée, soit 0,0023 g. 0,0948 g. - 0,0023 g. = 0,0925 g. qui représentent donc le poids de sel de Streng correspondant à chacun des dosages effectués sur 10 cm³ de liquide. La totalité des eaux-mères donnerait 0,0925 g. x 5 = 0,4625 g. de sel de Streng, soit 0,0069 g. d'ion (Na)⁺. Nous avons employé dans l'expérience 0,20 g. de montmorillonite; si nous en utilisons 100 g, le sodium retrouvé dans les eaux-mères pèserait 3,46875 g; nous retrouverions donc $\frac{3,46875}{0,023} = 150,81$ méq.,

alors que nous avons ajouté 200 méq. d'ion (Na)⁺ (0,4 cm³ NaOH N pour 0,20 g. de Mt). Les eaux-mères ont ainsi une concentration en NaOH voisine de N/19,11 au lieu de N/18,50 si la soude ne s'était pas fixée sur la montmorillonite.

Le gel recueilli pèse 0,146 g. lorsqu'il est gonflé d'eau; après dessiccation à l'étuve à 200°, il ne pèse plus que 0,0126 g; la différence, soit 0,1334 g., représente le poids de l'eau présente dans ce gel.

Il est facile de calculer le poids de sodium saturant 0,0126 g. de MtNa, sachant que 100 g. d'argile sont saturés par 93 méq. d'ion (Na)⁺. Nous trouvons ainsi 0,00027 g. d'ion (Na)⁺ fixés sur 0,0126 g. de MtNa employée.

Après extraction de l'ion (Na)⁺ contenu dans le gel, les liquides acétiques sont complétés à 50 cm³ avec de l'eau bidistillée et des dosages de sodium sont effectués sur des prises d'essai de 10 cm³. Le sel de Streng recueilli pèse 0,0067 g., déduction faite du sodium apporté par l'eau bidistillée. Si nous avons effectué les dosages d'ion (Na)⁺ sur la totalité des liquides acétiques, le sel de Streng recueilli pèserait 5 fois plus, soit 0,0335 g., ce qui correspond à 0,005025 g. d'ion (Na)⁺.

Une partie de ce sodium provient de la MtNa elle-même; l'autre partie a été fixée par l'argile aux dépens des 200 méq. de NaOH ajoutée. Le calcul nous a montré que 0,0126 g. de MtNa sèche contiennent 0,00027 g. d'ion (Na)⁺. L'excédent du sodium dosé a donc été fixé et se trouvait retenu dans les 0,1334 g. du liquide intermicellaire.

La concentration de ce liquide en NaOH est voisine de N/13,2, donc bien plus forte que la concentration des eaux-mères.

Un traitement identique est opéré sur le sédiment inférieur formé de particules plus grosses. Le liquide intermicellaire pèse 1,3489 g. et sa concentration en ion (Na)⁺ est N/15,9.

Pour faciliter la lecture, nous avons rapporté ces résultats au litre, et nous les avons groupés dans le tableau N° 5.

(Voir p.30)

./.

- TABLEAU N° 5 -

Fixation de la soude par les particules de montmorillonite sodique en fonction de leur taille.

N° d'Or dre	EAUX MERES				G E L		
	Volume en cm ³	Ions exprimés en méq. pour 1000 cm ³ d' eaux-mères. (Na) ⁺ (OH) ⁻	Poids du gel en g.	MtNa sèche contenue dans le gel en g.	Poids du li- quide con- tenudans le gel en g. (2)	(Na) ⁺ retrouvé dans le gel ex- primé en méq. pour 1000 cm ³ de liquide contenu dans le gel (1)	
1	5,76	52,36 53,6	0,1460	0,0126	0,1334	75,9	
2	5,69	51,86 51,0	0,1469	0,0115	0,1354	75,2	

SEDIMENT INFÉRIEUR

N° d'Ordre	Poids en g.		Volume du liquide contenu dans le sédiment (3) (en cm ³)	(Na) ⁺ retrouvé, exprimé en méq. pour 1000 cm ³ de liquide contenu dans le sédiment (4).
	Humide	Sec		
1	1,5397	0,1908	1,3489	63,2
2	1,5991	0,1889	1,4102	65,5

- (1)- Après déduction du (Na)⁺ préalablement fixé sur la MtNa contenue dans le gel (93 méq. pour 100 g.)
- (2)- Calculé par différence entre le poids du gel hydraté et le poids de matière sèche.
- (3)- Calculé par différence entre le poids du sédiment inférieur hydraté et le poids de matière sèche.
- (4)- Après déduction du (Na)⁺ préalablement fixé sur la MtNa contenue dans le sédiment inférieur (93 méq. pour 100 g.)

b) Discussion des résultats:

Nous voyons que le sodium se trouve dans le gel à une concentration supérieure à celle existant dans les particules du sédiment inférieur, et dans les eaux-mères. Celles-ci contenant des quantités équivalentes d'ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$, nous avons jugé inutile de doser les ions $(OH)^-$ dans le culot de centrifugation. Les particules de MtNa qui ont fixé le sodium ont en même temps fixé l'ion hydroxyle. Nous pouvons conclure à une fixation moléculaire de soude grâce à l'action spécifique des plus fines particules de montmorillonite.

Une vérification de nos dosages peut être effectuée en additionnant la quantité de sodium trouvée séparément dans chacun des 3 dosages pratiqués. Les calculs nous montrent que le sodium total, rapporté à 100 g. de MtNa, est respectivement égal à :

150,81 méq. dans les eaux-mères

10,92 méq. dans les liquides extractifs du gel

131,75 méq. dans les liquides extractifs du sédiment inférieur, soit au total:

293,48 méq., alors que le chiffre théorique est égal à 293 méq., soit 93 fixés sur 100 g. de MtNa initiale, et 200 méq. de sodium apportés par la soude ajoutée.

Pour obtenir des résultats encore plus nets, nous avons pensé à employer uniquement de très fines particules de montmorillonite exactement calibrées.

2) Fixation de la soude par des particules de montmorillonite exactement calibrées.

Nous avons soumis notre MtNa purifiée, contenant des particules dont la taille correspond à une sphère équivalente de diamètre compris entre 520 et 4.000 Å, (voir pagell), à une nouvelle supercentrifugation fractionnée. Nous obtenons ainsi plusieurs portions homogènes contenant chacune des particules exactement calibrées.

a) Supercentrifugation fractionnée: La MtNa est mise en suspension aqueuse à raison de 30 g. par litre. Cette suspension est centrifugée dans la supercentrifugeuse

Sharples à débit continu, à une vitesse de 20.000 tours à la minute avec une alimentation de 1 cm^3 à la seconde. En transposant pour notre appareil les calculs d'HAUSER(21), on trouve que les particules se déposant à l'intérieur de notre supercentrifugeuse ont un diamètre équivalent supérieur à $1.200 \text{ \AA}$.

La suspension qui sort de la supercentrifugeuse est recueillie, elle est centrifugée une nouvelle fois à une vitesse de 37.000 tours à la minute, avec le même débit. Les particules se déposent sur une feuille de rhodoïd qui tapisse la face interne de la paroi de l'appareil. Cette feuille est ensuite étalée et la pellicule de montmorillonite qui s'est déposée est divisée en trois parties à l'aide de deux traits parallèles au côté supérieur, tracés respectivement à 5 cm. et à 10 cm. de ce côté. La feuille de rhodoïd ayant une hauteur totale égale à 20 cm., les particules qui se trouvent entre son extrémité supérieure et la première ligne ont un diamètre équivalent compris entre 520 et 600 $\text{\AA}$, d'après HAUSER (20), et BLOCH (5). Les particules recueillies entre les deux repères ont un diamètre équivalent compris entre 600 et 780 $\text{\AA}$. Les particules sous-jacentes ont un diamètre équivalent compris entre 780 et $1.200 \text{ \AA}$.

b) Fixation de la soude par la montmorillonite en fonction des variations dans la taille des plus fines particules:

Nous employons le même mode opératoire que précédemment (voir page 27). $0,20 \text{ g.}$ de MtNa exactement calibrée sont agités avec $3,4 \text{ cm}^3$ d'eau bidistillée et 4 cm^3 de soude $0,1 \text{ N.}$ Après agitation pendant trois heures, nous centrifugeons jusqu'à obtention, dans la partie inférieure du tube à centrifugation, d'un gel ayant un volume constant, ce qui demande environ une heure. Nous observons un sédiment argileux (analogue à ce que nous appelons sédiment inférieur (pages 27 et 30) dans le cas des particules de taille comprises entre 780 et $1.200 \text{ \AA}$. Avec les autres particules nous obtenons uniquement un gel translucide, fortement hydraté. Les eaux-mères et le gel sont prélevés séparément et traités en vue du dosage du sodium. De plus, pour avoir une gamme plus étendue de particules différant par leur taille, nous avons séparé à partir de la terre de Tacurirt brute les plus fines particules, de taille inférieure à $520 \text{ \AA}$, qui ont été ensuite traitées par le perhydrol et électrodialysées d'après la méthode exposée page 11). Ces particules qui, d'après certains auteurs (HAUSER, 21) ne sont pas formées de montmorillonite pure, mais contiennent en outre de la silice colloïdale, ont été traitées par la soude dans les conditions habituelles.

L'ensemble des résultats obtenus figure dans le tableau N° 6.

- TABLEAU N° 6 -

Concentration en ions $(OH)^-$ et $(Na)^+$ contenus dans les eaux-mères et dans des gels de particules de montmorillonite sodique diversement calibrées, après traitement par la soude (200 még).

Taille des particules, exprimée par le diamètre de la sphère équivalente, en Å.	EAUX MÈRES			G E L		
	Volumen en cm^3	Ions $(Na)^+$ en még. pour 1000 cm^3 d'eaux-mères.	Ions $(OH)^-$ en még. pour 1000 cm^3 d'eaux-mères.	Poids sec en g.	Poids du liquide contenu dans le gel en g.	Ions $(Na)^+$ en még. pour 1000 cm^3 de liquide contenu dans le gel.
< 520(1)	3,76	75,27	76,35	0,1961	3,3263	20,79
	3,77	70,30	71,51	0,1981	3,6692	22
de 520 à 620	5,26	49,5		0,1952	1,9645	73,6
	5,38	44,6		0,1978	1,983	76,9
	4,60	44,0	44,78	0,1962	2,5329	73,2
	5,30	48,6	49,08	0,1934	1,9004	76,6
Moyenne:		<u>46,5</u>	<u>47</u>			<u>75</u>
de 620 à 780	5,02	50,9	50,99	0,1987	2,3265	63,94
	4,12	51,9	53,88	0,1932	3,0091	67,53
	5,34	50,2	50,56	0,1927	1,8973	67,79
	4,57	51,2	52,51	0,2000	2,64	65,74
	5,32	51,6	51,69	-	-	-
Moyenne:		<u>51,1</u>	<u>52</u>			<u>66</u>
> 1000	5,82	56,36	56,70	0,1967	1,4161	52,40
	5,49	56,1	58,12	0,2004	1,6956	50,85
	4,76	53,09	53,36	0,1982	2,4401	57,56
Moyenne:		<u>53,18</u>	<u>56,06</u>			<u>53,60</u>

(1) Ces particules ne sont pas formées de MtNa pure.

Ce tableau nous montre que:

1°) La concentration des ions $(Na)^+$ dans le gel est très nettement supérieure à la concentration dans les eaux-mères lorsque les particules ont une taille comprise entre 520 et 780 Å. Ces fines particules de montmorillonite jouent donc bien un rôle primordial dans l'adsorption de la soude. Les résultats varient peu avec la taille des particules, à condition que ces dernières aient un diamètre équivalent compris entre 520 et 780 Å.

2°) Les particules les plus grosses, de taille supérieure à 1000 Å, fixent une quantité très nettement inférieure de soude.

3°) Quant aux particules de taille inférieure à 520 Å, elles semblent formées d'une faible quantité de montmorillonite et contiennent surtout des impuretés. Les résultats obtenus avec ces particules sont les suivants: Les eaux-mères se sont enrichies en soude, car elles contiennent en moyenne 75 millimolécules d'NaOH par litre, alors qu'elles ont été additionnées, au début de l'essai, de 4 cm³ d'NaOH N/10 pour 7,4 cm³ de liquide total, soit 54,5 millimolécules par litre; les particules minérales, en gonflant, ont fixé de l'eau non solvante et n'ont absorbé que peu de soude. Il est probable, comme l'affirmait HAUSER (21), que ces particules contiennent beaucoup de silice à côté de la montmorillonite. Cette silice ne se dissoudrait pas dans la soude diluée, mais elle est capable de se gélifier.

Ces résultats ne sont d'ailleurs pas très étonnants, car différents auteurs (ALEIXANDRE, 1; MARSHALL, 38), ont remarqué que plus les particules de montmorillonite sont fines, plus elles sont actives, notamment dans l'échange des bases, à condition qu'elles soient formées de montmorillonite pure. Les particules dont la taille est voisine de 600 Å, non seulement fixent davantage de soude, mais elles la fixent avec plus d'énergie. Nous avons vu (page 24) qu'avec des particules moins homogènes quant à leur taille (comprise entre 320 Å et 4.000 Å,) 5 lavages à l'eau bidistillée suffisent pour éliminer la soude fixée. Au contraire, avec des particules de taille voisine de 600 Å, 7 lavages sont nécessaires pour éluer la soude adsorbée.

En exprimant les résultats des dosages en méq. d'ions $(Na)^+$ pour 100 g. de montmorillonite, les eaux de la-

vage du gel nous donnent en effet les résultats suivants:

Ions (Na) ⁺ retrouvés dans:		Ions (OH) ⁻ retrouvés dans:	
Eaux-mères.....	137 méq.3		137 méq.5
1er lavage	24 méq.6		25 méq.0
2ème lavage	10 méq.6		11 méq.2
3ème lavage	4 méq.8		6 méq.3
4ème lavage	11 méq.1		12 méq.5
5ème lavage	9 méq.9		7 méq.5
6ème lavage	2 méq.2		3 méq.9
7ème lavage	4 méq.9		2 méq.0
Total:.....	205 méq.4		205 méq.9

Il n'est pas étonnant de trouver un chiffre supérieur à 200 méq. pour 100 g., puisque MtNa est légèrement hydrolysée par l'eau de lavage (voir page 24).

Sept lavages du gel formé par les particules de MtNa dont la taille est voisine de 600 Å sont donc nécessaires pour désorber les ions (Na)⁺ et (OH)⁻ fixés.

Ainsi, de la soude se fixe sur la MtNa de façon labile, mais sa solubilisation dans l'eau est une opération laborieuse.

Ces résultats confirment pleinement nos remarques antérieures:

a) Les particules de taille inférieure à 520 Å sont impures, et nous ne pouvons tirer aucune conclusion des résultats obtenus.

b) Les particules de taille comprise entre 520 Å et 780 Å fixent en moyenne 70 méq. de soude aux dépens des eaux mères. Elles sont sans doute entourées d'une atmosphère ionique fortement solvatée et riche en soude (voir page 10).

c) Dans les particules de taille supérieure à 1.000 Å,

qui ne fixent que peu ou pas de soude, le liquide contenu dans le gel a sensiblement la même composition que les eaux-mères.

3) Influence de la durée de la centrifugation sur la quantité de soude retenue par le gel:

Nous pouvons remarquer dans le tableau N° 6, que les valeurs obtenues dans des essais comparables ne sont pas toujours identiques. Nous nous sommes demandés si le temps pendant lequel nous centrifugions la suspension n'avait pas d'influence sur la quantité de soude fixée.

En effet, dans nos essais précédents, nous centrifugions jusqu'à ce que toutes les particules de MtNa se soient déposées en donnant un gel jusqu'à l'obtention d'un liquide surnageant limpide. Ceci nécessitait des temps de centrifugation variables. Il est permis de supposer que la force centrifuge peut avoir une action sur l'adsorption de la soude (soit qu'elle l'augmente, soit qu'elle la diminue et provoque la désorption), et nous avons tenté de déterminer cette action en soumettant les particules de MtNa (correspondant à une sphère équivalente ayant un diamètre compris entre 600 et 700 Å) à des centrifugations de durées systématiquement différentes. Nos résultats sont groupés dans le tableau N° 7.

- TABLEAU N° 7 -

Influence du temps de centrifugation sur la fixation de la soude par de fines particules de montmorillonite (taille de la sphère équivalente: 600 à 700 Å).

- EAUX - MERES -

N°des expé-rien-ces.	Temps de cen-trifugation en minutes.	Poids en g.	Ions (Na) ⁺ en méq.pour 1000 cm ³ d'eaux-mères	Ions (Na) ⁺ en méq.pour 100 g. de MtNa.
1	30	2,48	50,7)	62,9)
2	30	2,81	49,8) 50,2	70,1) 66,5
3	60	5,02	50,9)	127,7)
4	60	4,12	51,9) 51,0	106,9) 122,9
		5,34	50,3)	134,2)
5	120	5,43	50,3)	136,5)
6	120	5,42	50,7) 49,1	137,5) 133,3
		5,38	48,2)	129,8)
		5,55	47,4)	131,6)

- G E L -

N° des expé-rien-ces.	Temps de cen- trifugation en minutes.	Poids du li- quide contenu dans le gel, en g.	Ions (Na) ⁺ en még. pour 1000 cm ³ de liquide contenu dans le gel.	Ions (Na) ⁺ en még. pour 100g. de MtNa.
1 2	30 30	4,8836 4,6056	53,6 53,6	221,1 213,6
3 4	60 60	2,3265 3,0091 1,8973	63,9 67,5 67,8	166,3 191,3 153,9
5 6	120 120	1,9340 1,9892 2,102 1,8966	59,9 67,3 63,7 76,6	150,6 156,5 157,2 162,6

Ces résultats nous montrent qu'au bout d'une demi-heure, le gel est encore à peine constitué; il est très riche en eau d'interposition, et sa composition diffère peu de celle des eaux-mères. Il est cependant un peu plus riche en soude.

Au contraire, au bout d'une heure de centrifugation, les résultats sont devenus invariables. Une centrifugation prolongée pendant deux heures n'arrache pratiquement pas de sodium au gel argileux, puisque les eaux-mères gardent sensiblement la même concentration en sodium quel qu'en soit le volume. Au contraire, lorsque le volume du gel diminue beaucoup (entre la 30ème et la 60ème minute de centrifugation il peut passer de 4,88 cm³ à 1,89 cm³), sa concentration en sodium augmente. Mais la quantité de sodium exprimée en még. et rapportée à 1000 cm³ de liquide, est très peu modifiée. La quantité d'eau d'imbibition du gel, que la centrifugation détache de ce dernier et fait s'incorporer aux eaux-mères, a donc sensiblement la même concentration en ions (Na)⁺ que les eaux-mères. Il en résulte que la concentration du gel en ions (Na)⁺ augmente. Elle passe en moyenne pour 1000 cm³ de liquide intermicellaire, de 53 még. à 67 még. au bout d'une heure ou de deux heures de centrifugation.

Ce résultat montre avec quelle force les ions $(\text{Na})^+$ sont attirés autour de la micelle de montmorillonite. Dans tous nos essais précédents, nous avons vu que les ions $(\text{OH})^-$ étaient fixés en quantité très sensiblement équivalente aux ions $(\text{Na})^+$; nous pouvons donc dire que la centrifugation ne modifie pas la fixation de la soude sur la MtNa, quel que soit le temps pendant lequel agit la force centrifuge.

D'autre part, on pourrait penser que cette fixation de soude sur le sédiment argileux est un phénomène banal qui pourrait se manifester chaque fois que l'on centrifuge une suspension d'un solide pulvérulent en présence de soude. C'est pourquoi nous avons effectué une série d'essais en agitant divers produits minéraux pulvérisés avec une quantité déterminée de soude titrée (4 cm^3 de NaOH 0,1 N). Après une demi-heure de centrifugation, nous retrouvons dans les eaux-mères toute la soude ajoutée.

Il y a donc bien une attraction exercée par la montmorillonite sodique sur la soude surajoutée à ce silicate. Une partie de la soude est fixée et n'est totalement déplacée que grâce à sept lavages successifs (voir page 35). Le temps de centrifugation a peu d'influence sur ce phénomène, une fois que le gel a atteint sensiblement le volume minimum auquel il peut être amené dans les conditions où l'on opère.

En résumé, les fines particules de montmorillonite (diamètre de la sphère équivalente compris entre 520 et 780 Å) adsorbent environ 70 millimolécules de soude. Il faut sept lavages répétés pour éluer complètement cette soude fixée dans l'atmosphère ionique de la particule d'argile. La force centrifuge n'est pas capable d'arracher la soude adsorbée. Les particules plus grosses sont beaucoup moins actives. Les particules les plus fines (dont le diamètre est inférieur à 520 Å), sont sans doute largement souillées de silice et donnent des résultats sans valeur.

Nous avons étudié, pour la comparer à cette fixation de soude, la fixation éventuelle, sur la montmorillonite sodique de deux sels de sodium, le chlorure de sodium, et le citrate trisodique. Les résultats obtenus font l'objet de la troisième partie de ce travail.

Nous avons cherché à déterminer si l'adsorption moléculaire de la soude était un cas particulier, ou bien si d'autres molécules étaient également susceptibles d'être adsorbées par la montmorillonite sodique. Dans ce but, nous avons choisi deux molécules neutres, l'une minérale, le chlorure de sodium, l'autre contenant un anion organique volumineux, l'anion citrique. Le choix de ce dernier s'explique parce que le citrate de sodium est susceptible de briser la gélification thixotropique des suspensions de montmorillonite sodique (KAYSER et BLOCH, 28), alors qu'en général les électrolytes en favorisent l'apparition.

Nous employons un mode opératoire calqué sur celui qui nous a servi à mettre en évidence l'adsorption de la soude:

0,20 g. de MtNa sont agités pendant trois heures avec 3,4 cm³ d'eau, et 4cm³ de ClNa en solution 0,1 N, soit 200 milimolécules de ClNa pour 100 g. de MtNa. Après centrifugation durant 30 minutes et ultrafiltration, nous dosons les ions (Cl)⁻ et (Na)⁺ dans les eaux-mères. La technique du dosage de l'ion (Na)⁺ est la même que celle employée précédemment et décrite page 21. L'ion (Cl)⁻ est dosé par la méthode de Charpentier-Volhardt, à l'aide de solutions 0,01 N d'NO₃Ag et de SCNK. Les résultats obtenus semblent montrer que le ClNa se fixe en faible quantité sur MtNa. En effet, nous retrouvons dans les eaux-mères:

I80 - I85 - I82,5 (moyenne I8I) méq.d'ions (Cl)⁻)rappor-
)tés à I00
 I75 -I82,5- I85,6 (moyenne I8I) méq.d'ions (Na)⁺)g. de MtNa.

Mais un seul lavage du sédiment argileux à l'eau distillée suffit pour éluer tout le ClNa fixé. En effet, les dosages montrent que le liquide de lavage contient en moyenne 17 méq. d'ions $(\text{Na})^+$, pour 100 g. de MtNa .

Si nous comparons les concentrations respectives en ClNa , des eaux-mères, et de l'eau d'imbibition du sédiment argileux, nous observons un phénomène inverse de celui noté avec la soude: les eaux-mères sont plus concentrées que l'eau d'interposition contenue dans l'argile. En effet, l'eau d'imbibition de la MtNa a un volume égal à $1,54 \text{ cm}^3$ et contient en moyenne 0,034 méq. d'ions $(\text{Cl})^-$ et $(\text{Na})^+$ pour la prise d'essai de MtNa (0,20 g.) Cette eau contient donc 22 millimolécules de ClNa pour 1000 cm^3 . Au contraire les eaux-mères, qui ont un volume égal à $3,86 \text{ cm}^3$, contiennent 0,364 millimolécules de ClNa pour 0,20 g. de MtNa . Leur concentration est donc égale à 94,3 millimolécules de ClNa pour 1000 cm^3 . Ce mode d'expression de nos résultats met en évidence la fixation très faible de ClNa par la MtNa . Il est possible que ClNa ne soit pas fixé, mais provienne d'une interposition d'eaux-mères entre les micelles gonflées de MtNa qui n'auraient retenu ni chlore ni sodium. Rappelons que, lorsque cette argile est traitée par la soude, les eaux-mères sont beaucoup plus pauvres en soude que le sédiment argileux (voir tableau N° 6, page 33).

On aurait pu supposer, à priori, que l'eau d'imbibition, contenue dans le sédiment argileux obtenu par centrifugation, devait avoir une concentration en chlorure de sodium au moins égale à celle des eaux-mères. Nous observons au contraire que l'eau de gonflement de la MtNa repousse partiellement le chlorure de sodium et se comporte comme une "eau non solvante", ou "eau liée" d'après la conception de NICLOUX, (43) autour des micelles de montmorillonite. L'existence de cette "eau liée" autour des micelles de montmorillonite a déjà été pressentie par BLOCH (5): c'est ainsi que le bleu de bromothymol ne se dissout pas dans l'eau de gonflement de la montmorillonite sodique.

Ainsi la soude et le chlorure de sodium se comportent d'une manière opposée vis-à-vis de la montmorillonite sodique: la première est fortement adsorbée, le deuxième ne l'est pas. On peut penser que, dans le deuxième cas, l'eau de gonflement de la montmorillonite sodique se comporte comme une eau non solvante sensiblement dépourvue d'ions.

L'étude de l'action du citrate trisodique sur la montmorillonite sodique confirme cette conception.

2) Action du citrate trisodique sur la montmorillonite sodique:

Nous préparons une solution 0,1 N de citrate trisodique en dissolvant 7 g. d'acide citrique pur dans 200 cm³ d'eau et en neutralisant cet acide par la soude N en présence de bleu de bromothymol. Le mélange obtenu est complété à 1000 cm³ et présente un pH égal à 7,5. Nous faisons agir 4 cm³ de cette solution sur 0,20 g. de MtNa, selon le mode opératoire habituel.

Nous dosons l'anion citrique dans les eaux-mères, après centrifugation, par la méthode sulfo-chromique décrite par Cordebard (9). Nous trouvons 0,02436 g. d'anion citrique et 0,00825 g. de sodium dans les eaux-mères. Cette fois encore, nous n'obtenons qu'une faible fixation saline sur la MtNa. Nous retrouvons dans les eaux-mères, au lieu des 200 millimolécules de citrate trisodique pour 100 g. de MtNa :

I77 - I77 - I76,6 méq. d'ionscitriques

I79,5- I78,8- I80,1 méq. d'ions (Na)⁺

La quantité de citrate manquante se retrouve d'ailleurs dans les premières eaux de lavage du sédiment argileux; il ne s'agit donc pas d'adsorption, mais d'interposition de la solution citrique entre les micelles gonflées d'eau.

Ainsi la soude est fortement adsorbée par la montmorillonite sodique, tandis que le chlorure de sodium et le citrate de sodium ne semblent pas véritablement fixés, puisqu'un seul lavage suffit à entraîner la faible quantité (23 méq.) qui manquait. Comme la soude se distingue d'autre part des deux autres molécules étudiées, par la thixotropie qu'elle fait apparaître dans les suspensions de MtNa, nous avons cherché s'il existait des rapports entre la fixation de la soude et l'intensité de la thixotropie observée.

- QUATRIEME PARTIE -

=====

RAPPORTS ENTRE LA THIXOTROPIE ET LA FIXATION DE LA SOUDE
PAR LA MONTMORILLONITE SODIQUE EN SUSPENSION.

Nous avons déjà défini (page 4) ce qu'est le phénomène connu sous le nom de thixotropie. Rappelons que c'est l'aptitude que possèdent certains gels à se liquéfier réversiblement sous l'influence de forces mécaniques.

Différents auteurs ont cherché à mettre en évidence une attraction des électrolytes autour des micelles argileuses lorsque celles-ci donnent naissance au gel thixotropique (Johnson & Norton, 27; BLOCH, 5). Mais de telles recherches sont difficiles, car la centrifugation ne rompt pas le gel thixotropique. Le dosage des ions attirés autour des micelles est donc impossible, puisque le liquide intermicellaire ne peut être séparé des particules argileuses. Nous avons pu constater nous-même qu'il était également impossible d'ultrafiltrer une suspension gélifiée de montmorillonite sodique: nous n'obtenons pas trace de liquide filtrant à travers la membrane de collodion, malgré 4 heures d'aspiration à la trompe. Il semble que, dans une telle suspension thixotropique, toute l'eau intermicellaire soit "liée" aux micelles, selon la conception de NICLOUX (43). Effectivement, si nous plaçons quelques centigrammes de bleu de bromothymol pulvérulent à la surface d'une suspension de montmorillonite, le colorant se dissout lentement et sa diffusion dans la masse gélifiée est très lente. Au contraire, dans le cas d'une suspension contenant une même concentration en montmorillonite, mais fraîchement agitée, et qui n'est pas encore gélifiée, la diffusion des ions colorés dans la masse liquide est très rapide. LASSEUR, Mme LASSEUR & REHN (31) avaient mis en évidence un phénomène analogue à propos des gels de gélose.

Nous avons rapproché deux propriétés que manifeste la montmorillonite sodique vis-à-vis de la soude: ad-

sorption, et apparition d'une forte thixotropie. Nous avons ensuite cherché si des agents, tels la chaleur ou l'alcool, qui modifient la thixotropie, agissent dans le même sens sur l'adsorption de la soude.

I) Action de la chaleur sur l'adsorption de soude par les suspensions de montmorillonite sodique:

Nous préparons des suspensions contenant:

MtNa : 6 g.

NaOH N: 5 cm³.

H₂O bidistillée: 100 cm³,

ce qui correspond à une concentration en soude égale à 0,05 N. Ces suspensions sont placées dans des flacons poudriers de 125 cm³ surmontés de réfrigérants à reflux; elles sont portées durant une heure à des températures variables, au bain-marie. Après refroidissement, nous mesurons le taux de gélification thixotropique par le procédé au cylindre de laiton, décrit par KAYSER & BLOCH(28). Ce procédé consiste à mesurer la pression maximum que peut supporter la suspension gélifiée en conservant sa structure. Nous employons pour cela un cylindre de laiton. haut de 8,15 cm., dont le diamètre extérieur est égal à 0,425 cm. La base de ce cylindre est plane, et il est lesté de telle façon que son poids soit exactement égal à la poussée d'ARCHIMEDE, lorsqu'il est immergé dans 250 cm³ d'eau contenus dans un bécher haut de 8,15 cm.

Nous plaçons la base plane du cylindre au voisinage de la surface de la suspension et parallèlement à elle. Le cylindre s'enfonce d'une longueur conditionnée par la pression nécessaire pour rompre la gélification thixotropique, et qui dépend de la force maximum que peut supporter le gel, par unité de surface, soit, d'après (28), le poids correspondant à la hauteur x du cylindre hors de la suspension. Ce poids P se calcule très facilement, en mesurant x et en introduisant la valeur trouvée dans l'équation:

$$P = g l (d_c - d_o) + x d_o$$

g : accélération de la pesanteur,

l : hauteur totale du cylindre de laiton,

d_c : densité moyenne du cylindre de laiton,

d_o : densité du liquide dispersif,

x : hauteur du cylindre émergeant hors de la suspension.

En exprimant x en cm., P est exprimé en dynes/cm². Cette série de mesures est effectuée sur des suspensions de MtNa à 6 pour 100, aussitôt après refroidissement, puis 2, 24, 48 et 72 heures plus tard.

Il aurait fallu, dans des essais comparatifs, chauffer de telles suspensions, les centrifuger, puis doser le sodium dans les eaux-mères et dans le gel comme précédemment. Une fois encore, nous nous sommes heurtés à une impossibilité totale: même après chauffage, une suspension de montmorillonite à 6 pour 100 ne se sédimente pas, et n'abandonne de liquide ni par centrifugation, ni par ultrafiltration. Nous avons donc dû nous contenter de faire nos dosages de sodium à partir d'une suspension chauffée pendant une heure au réfrigérant à reflux, mais contenant seulement 3 g. de montmorillonite pour 100 cm³, donc non thixotropique. Ce titre de 3 pour 100 correspond sensiblement à celui de nos précédents essais (0,20 g. de montmorillonite sodique dans 7,4 cm³ de liquide). Mais une autre cause d'erreur, plus importante, fausse les résultats de nos dosages: la montmorillonite sodique, en suspension dans l'eau bidistillée et en l'absence de soude, cède, lorsqu'elle est chauffée, des quantités appréciables d'ions (Na)⁺; un chauffage pendant une heure à 60° permet de retrouver 10,9 méq. d'ions (Na)⁺ pour 100 g. de montmorillonite. A 100°, nous en retrouvons de la même façon 10,71 méq. Cette constatation va gêner l'interprétation des résultats exposés dans les tableaux N° 8 et 9.

(Voir Tableaux N° 8 et N° 9, pages
45 et 46.../.)

- TABLEAU N° 8 -

Influence de la température sur la gélification
thixotropique de suspensions à 6 pour 100 de
de MtNa additionnées de 5 cm³ de NaOH N pour 100 cm³ de
suspension.

Température	Degré de gélification thixotropique exprimée par P. (Pression maximum normale que peut supporter le gel en dynes / cm ²) au bout de :				
	Une minute	2 heures	24heures	48heures	72heures
20°	3700	5000	6100	8800	10600
30°	5100	5900	5900	11400	11600
40°	5200	5900	5800	10900	11400
50°	5200	6500	10200	11500	11900
60°	5500	7800	11200	12000	12000
70°	5600	7800	16800	17000	17700
80°	13000	20300	21600	22600	22600
90°	16500	21400	22600	22600	22600
100°	22200	22600	22600	22600	22600



- TABIEAU N° 9 -

Influence de la température sur la quantité de NaOH fixée par une suspension de MtNa à 3 pour 100 .

Température, en degrés	<u>EAUX-MERES</u>			<u>GEL</u>		
	Poids en g .	Ions(Na) ⁺ en méq. pour 1000 cm ³ d'eaux-mères.	Concentration.	Poids du liquide intermicellaire, en g.	Ions(Na) ⁺ en méq. pour 1000 cm ³ de liquide intermicellaire	Concentration.
20°	5,02 4,12	50,86 51,92	N/19,7 N/19,3	2,3265 3,0091	63,94 67,53	N/15,6 N/14,8
50°	4,83 4,81	48,94 50,22	N/20,4 N/19,9	2,7329 2,5007	61,61 62,73	N/16,2 N/15,9
60°	5,09	48,49	N/20,6	2,3559	61,73	N/16,2
80°	4,61 5,42	51,05 49,15	N/19,5 N/20,4	2,6010 1,9227	65,45 68,74	N/15,3 N/14,6
100°	5,41	45,80	N/21,8	1,9778	72,35	N/13,7

Il est intéressant de remarquer qu'un chauffage à des températures allant jusqu'à 100° fait augmenter le degré de gélification thixotropique. On aurait pu penser que l'agitation thermique produirait une dispersion des micelles argileuses, et fluidifierait le gel. Au contraire, dès 70°, la thixotropie apparaît plus nettement, à partir de 80°, la gélification est bien plus forte qu'à 20° ou à 50°.

Nous avons effectué des dosages de sodium sur des gels de montmorillonite chauffés à diverses températures. (Voir Tableau N° 9): la concentration en sodium des eaux-mères est pratiquement la même pour des températures allant de 20 à 80°. Nos résultats permettent de conclure que, si la chaleur agit fortement sur la gélification thixotrope en hâtant son apparition, elle n'agit pas de façon nette sur l'adsorption de la soude par la montmorillonite sodique. Aussi ne semble-t-il pas que les variations de la thixotropie soient conditionnées par la fixation moléculaire de soude.

L'étude de l'action de l'alcool sur les suspensions de montmorillonite va nous conduire à des résultats plus faciles à interpréter.

2) Action de l'alcool éthylique sur les suspensions de montmorillonite.

Nous préparons des suspensions concentrées de MtNa dans l'eau distillée, que nous additionnons ensuite de NaOH, puis de quantités croissantes d'alcool éthylique à 96 °. Nous obtenons en définitive des suspensions contenant 6 g. de MtNa pour 100 cm³, 5 méq. de NaOH pour 100 cm³, et possédant des titres alcooliques variant entre 0 et 65 °.

C'est ainsi que 35 cm³ de suspension de MtNa à 18g. pour 100, additionnés de 5 cm³ de soude N, de 50 cm³ d'eau, et finalement de 10 cm³ d'alcool à 96 °, nous donnent une suspension à 6 g. pour 100 cm³, dans un milieu 0,05 N en soude, cette suspension correspondant à un titre alcoolique égal à 11,9 °.

Les suspensions sont laissées ensuite en repos pendant 36 heures, délai au bout duquel nous mesurons la thixotropie par la méthode décrite page 43. D'autre part, des suspensions ne contenant que 2,7 g. pour 100 cm³ de MtNa, additionnées de soude, d'alcool et d'eau distillée en quantités variables, sont préparées en vue du dosage de la soude fixée par les micelles de montmorillonite par la méthode indiquée page 13. Nos résultats sont reproduits dans les tableaux N° 10 et 11.

(Voir Tableau N° 11, p.48).

- TABLEAU N° IO -

Action de C_2H_5OH sur la gélification thixotropique de suspension de MtNa à 6 pour 100.

Titre alcoolique en degrés centésimaux.	P (pression maximum normale que peut supporter le gel, en dynes/cm ²) mesurée au bout de:					
	Une minute	30 minutes	16 heures	22 heures	48 heures	72 heures
0	3700	5300	10700	10700	10900	10800
II,9	5400	6100	11500	11600	12800	16700
23,7	6400	9100	11700	12400	14200	21500
32	13000	13000	21100	20400	21400	22400
36	11000	10700	12500	12700	18200	18100

- TABLEAU N° II -

Action de C_2H_5OH à des titres variables sur la quantité de NaOH fixée par une suspension de MtNa à 3 pour 100.

EAUX-MERES			G E L	
Titre alcoolique, en degrés centésimaux.	Volume en cm ³	Ions (Na) ⁺ en még. pour 1000 cm ³ d'eaux mères.	Poids du liquide intermicellaire, en g.	Ions (Na) ⁺ en még. pour 1000 cm ³ de liquide intermicellaire
0	5,02	50,86	2,3265	63,94
	4,57	51,23	2,6400	65,74
II,9	4,48	49,64	2,7000	65,61
	4,59	48,45	2,7468	67,31
32	5,30	45,89	2,0237	76,50
	5,03	44,27	2,2069	79,33
45,9	5,52	44,54	1,6200	94,7
	6,30	43,01	1,0920	121,35
65	6,08	39,20	1,1559	112,37

Ces essais nous montrent que le taux de gélification thixotropique est maximum pour un degré alcoolique d'environ 30 °. Il diminue ensuite lorsque le degré alcoolique augmente. A partir de 40 °, la thixotropie disparaît totalement. D'ailleurs, en présence d'une forte quantité d'alcool, la suspension floccule. La quantité de soude incluse dans le gel augmente à mesure que la suspension est plus riche en alcool: elle passe de 64 méq. en moyenne, dans une suspension ne contenant pas d'alcool, à 112 méq. pour 1000 cm³ de liquide intermicellaire dans la suspension préparée dans l'alcool à 65 c.

La quantité de soude fixée par la montmorillonite sodique ne semble donc pas varier proportionnellement à l'intensité de la thixotropie obtenue en présence d'alcool. Même lorsque la thixotropie est faible, la concentration en soude dans le culot gélifié reste très forte.

Ceci nous incite à interpréter ces résultats de la façon suivante: l'alcool n'agit pas sur la quantité de soude adsorbée, mais sur les molécules d'eau qui entourent les micelles. Lorsque le titre alcoolique augmente, la quantité d'eau diminue, l'alcool pouvant peut-être remplacer partiellement les molécules d'eau fixés sur le silicate, comme cela a déjà été signalé dans le cas de l'acétone (GLAESER, I7 bis).

Nous pouvons donc comparer l'action de l'alcool à celle de la centrifugation: l'une et l'autre font se séparer du liquide intermicellaire qui a la composition des eaux-mères, et laissent un sédiment argileux contenant une plus forte proportion de soude.

Ce phénomène est également mis en évidence par la mesure des volumes des sédiments obtenus après dispersion de la montmorillonite sodique dans des liquides présentant différents titres alcooliques. Nous dispersons 2 g. de MtNa dans 30 cm³ d'un mélange d'eau et d'alcool en proportions variables. Après 3 heures d'agitation, nous versons chaque suspension dans des tubes à essais calibrés que nous bouchons et laissons en repos. Lorsqu'il y a floculation, la hauteur du sédiment est mesurée avec précision. Ces essais figurent dans le tableau N° I2.

(Voir tableau N° I2, p.50)..

- TABLEAU N° 12 -

Action de C_2H_5OH à différents titres sur le gonflement de MtNa en suspension à 6,6 pour 100.

Titre alcoolique en degrés centésimaux.	Temps, en minutes, au bout duquel la mesure a été faite	Aspect de la suspension	Hauteur du dépôt solide, en mm.
99,8	5	Floculation	12
	240	Floculation totale	10
	1440	" "	10
89,0	5	Floculation partielle	32
	240	" totale.	20
	1440	" "	20
81,3	5	Floculation partielle	43
	240	" totale.	28
	1440	" "	26
73,0	5	Très faible dispersion	71
	240	Floculation totale	39
	1440	" "	33
65,6	5	(Dispersion des plus fines particules)	102
	240	Floculation totale.	36
	1440	" "	36
56,2	5	Début de dispersion notable.	106
	240	Floculation presque totale.	56
	1440	d°	47
45,9	5	Bonne dispersion	Pas de floculation.
	240	Floculation partielle	40
	1440	" "	42
34,9	5	Dispersion totale.	
	240	"	
	1440	"	
23,7	5	"	
	240	"	
	1440	"	
11,9	5	"	
	240	"	
	1440	"	
0	5	"	
	240	"	
	1440	"	

En examinant ce tableau, nous voyons qu'une forte concentration en alcool empêche le gonflement de la montmorillonite; dans l'alcool absolu, cette dernière ne gonfle pratiquement pas. MACEWAN et TALIB-UDDIN (36), ont montré cependant que l'alcool éthylique pouvait s'insérer entre les feuillets de montmorillonite, en déterminant entre eux un écartement égal à 8 Å. Mais l'écartement mesuré (8Å) ne correspond qu'à un très faible gonflement des micelles.

Lorsque le titre alcoolique diminue de 100° à 45°, le volume du sédiment augmente nettement parce que des molécules d'eau sont attirées autour des micelles de montmorillonite sodique. En-dessous d'un titre alcoolique voisin de 50°, la dispersion de la montmorillonite est totale.

Ces résultats mettent en évidence l'action de l'alcool éthylique, sur la montmorillonite: l'alcool concentré a une action deshydratante marquée. Dans nos essais effectués en présence de soude, cette deshydratation de l'argile correspond à une diminution du taux de gélification thixotropique. Mais la soude n'est pas solidaire des molécules d'eau repoussées loin des micelles de montmorillonite. Ce résultat corrobore nos conclusions exposées page 49, relatives au dosage de la soude retenue par la montmorillonite sodique. La soude fixée est très difficile à libérer par action de la chaleur ou de l'alcool éthylique. Seuls des lavages successifs à l'eau bidistillée sont susceptibles de mettre en liberté la quantité de soude retenue par l'argile. D'autre part, si l'alcool peut faire varier le taux de gélification thixotropique des suspensions de montmorillonite dans la soude diluée, ce réactif ne peut, à lui seul, faire naître la gélification thixotropique; des suspensions de montmorillonite sodique dans l'alcool dilué à 20° ou 30° ne présentent aucune thixotropie, même après repos prolongé. Au contraire, en présence de soude, la thixotropie apparaît immédiatement.

Nous nous étions demandé si la quantité de soude adsorbée par la montmorillonite sodique était en rapport avec le degré de gélification thixotropique. Nos expériences ne nous donnent pas de réponse précise parce que, lorsque nous préparons des suspensions fortement thixotropiques, la montmorillonite sodique ne peut être séparée du liquide dispersif et le dosage des ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$ est impossible. Nous devons donc employer, pour doser la soude, des suspensions plus diluées qui ne devien-

nent thixotropiques que lorsque la force centrifuge a réalisé, dans la partie inférieure du tube à centrifugation, une concentration suffisante en montmorillonite sodique.

Ne pouvant faire varier la gélification thixotropique en fonction de la concentration en montmorillonite sodique, nous l'avons fait varier:

a) par chauffage: et nos résultats montrent que, bien que la gélification thixotropique soit plus forte pour des températures supérieures ou égales à 70°, la quantité de soude adsorbée par la montmorillonite sodique reste pratiquement constante, quelle que soit la température.

b) par action de l'alcool éthylique: dans ce cas, la gélification thixotropique passe par un maximum pour un titre alcoolique voisin de 30°. La quantité de soude fixée sur l'argile ne suit pas les variations de la gélification thixotropique. L'alcool a en effet une action déshydratante, d'autant plus marquée que son titre est plus fort, ce qui se traduit par une concentration en soude, dans le gel argileux, croissant dans le même sens que le titre alcoolique.

Cependant, nous pouvons considérer comme acquise l'action de la soude adsorbée sur les micelles argileuses; il ne peut y avoir gélification thixotropique sans adsorption d'un électrolyte tel que la soude autour des micelles de montmorillonite. Cette adsorption doit avoir pour conséquence d'attirer des molécules d'eau en grand nombre autour des particules. Un réactif tel que l'alcool fait cesser la gélification thixotropique lorsqu'il est présent en quantité suffisante pour extraire cette "eau liée" à la montmorillonite. Mais la soude préalablement fixée demeure incluse dans le sédiment argileux et ne suit pas les molécules d'eau.

- CINQUIEME PARTIE -

ETUDE DES CONDITIONS DE FORMATION ET DE STABILITE
DE CERTAINS COMPLEXES ADSORBES PAR LA MONTMORILLONITE

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la fixation éventuelle de la soude, du chlorure et du citrate de sodium sur la montmorillonite sodique. Nous avons pu montrer que ces deux sels de sodium n'étaient pas adsorbés, et qu'au contraire la soude se fixait sur la montmorillonite sodique, et notamment sur les fines particules d'argile, à raison de 70 méq. pour 100 g. Cependant cette adsorption de soude s'est révélée comme étant réversible, la soude fixée étant déplacée par des lavages successifs à l'eau distillée. Nous avons voulu comparer l'adsorption de la soude à la fixation du chlorure d'argent par la montmorillonite. D'après BLOCH (5), la molécule de chlorure d'argent est adsorbée par la montmorillonite en vertu d'un mécanisme bien différent de celui qui permet d'expliquer la fixation de soude: le chlorure d'argent est fixé de façon irréversible sous forme d'un complexe $Mt(ClAg)NH_4$ obtenu en traitant la montmorillonite argentique par une solution de chlorure d'ammonium. Pour que ce complexe prenne naissance et reste fixé sur la montmorillonite argentique, il faut obligatoirement que cette argile soit préalablement saturée par l'ion $(Ag)^+$. Le complexe n'est donc adsorbé que s'il prend naissance dans le milieu réactionnel. Au contraire, la molécule de soude préformée est attirée à la surface de la particule de montmorillonite et reste incluse dans l'atmosphère ionique entourant cette dernière.

Nous avons voulu approfondir le mécanisme présidant à la formation des complexes argentiques tels que $Mt[(ClAg)NH_4]$. En effet, dans ce complexe, seul l'ion $(NH_4)^+$ est déplaçable par échange des bases. La molécule de chlorure d'argent ne se dissout plus dans

l'ammoniaque, ni dans le cyanure de potassium, et l'argent est dissimulé à l'échange des bases.

Mais les complexes du type $Mt[(XAg)Me]$ ont des propriétés légèrement différentes suivant la nature de l'ion alcalin Me et de l'halogène X présents dans la molécule adsorbée. Si le complexe chloro-argento-ammonique, dont nous venons de parler, est doué d'une stabilité remarquable, au contraire, le complexe $Mt[(ClAg)Na]$ semble se dissocier assez rapidement. Le chlorure d'argent n'en devient pas pour cela plus soluble dans l'ammoniaque; en effet, ce dernier réactif permet le déplacement de l'ion $(Na)^+$ par l'ion $(NH_4)^+$, et le complexe ammonique stable est régénéré.

Nous avons cherché quelle était l'action des cyanures alcalins sur le complexe $Mt[(ClAg)Na]$. Nous avons voulu notamment déterminer si la molécule de cyanure d'ammonium pouvait se substituer à l'ammoniaque en synthétisant le complexe ammonique stable. D'autre part, nous avons voulu savoir si le complexe adsorbé ne pouvait être préparé par d'autres méthodes que celle décrite précédemment et qui consiste à traiter la montmorillonite argentique par une solution de chlorure alcalin.

Nous avons enfin étudié les conditions de formation du complexe bromo-argentique qui était supposé se former facilement et être relativement stable.

I) Action des cyanures alcalins en solution sur le complexe montmorillonite-chlorure d'argent-sodium.

a) Action du cyanure de potassium:

Nous pensions que ce réactif, agissant sur le complexe $Mt[(ClAg)Na]$, donnerait la réaction:



Nous obtiendrions ainsi une solution contenant du cyanure double de potassium et d'argent, ainsi que du chlorure de potassium, et la $MtNa$ serait régénérée. C'est effectivement ce qui a lieu:

5 g. de $Mt[(ClAg)Na]$ sont agités quelques minutes avec une solution de cyanure de potassium à 5 pour 100. Après

centrifugation, le sédiment formé par la montmorillonite ne contient plus trace d'argent. Le complexe est donc détruit par action du cyanure de potassium, ce qui n'a rien d'étonnant puisque seul le complexe ammonique $Mt[(ClAg)NH_4]$ semble doué d'une stabilité parfaite (KAYSER et BLOCH, 29). Or, nous n'apportons pas d'ions $(NH_4)^+$ à la suspension de montmorillonite. Le complexe stable n'a donc aucune chance de se former.

b) Action du cyanure de sodium:

Ce sel a une action identique à celle de CNK. Le $ClAg$ se dissout en totalité dans la solution de $CNNa$

c) Action du cyanure d'ammonium:

Son action pourrait être différente de celle des deux autres cyanures étudiés jusqu'ici: le complexe ammonique pourrait peut-être se former.

Nous commençons par préparer extemporanément une solution de $CNNH_4$. Pour cela, nous faisons barboter de l'acide cyanhydrique gazeux, obtenu en traitant à chaud une solution de CNK par SO_4H_2 au 1/5, dans une solution aqueuse de NH_3 contenant 8 grammes de NH_3 pour 100 cm³, jusqu'à neutralité à la phénolphtaléine. Cette solution, ajoutée au complexe $Mt[(ClAg)Na]$ dans les mêmes conditions que précédemment, dissout la totalité du $ClAg$. Le $CNNH_4$ agit donc différemment de NH_4OH , et ne permet pas la formation du complexe stable $Mt[(ClAg)NH_4]$.

d) Action prolongée du cyanure d'ammonium sur le complexe chloro-argentique:

Par action d'un excès de cyanure d'ammonium, laissé en contact pendant trois heures avec le complexe $Mt[(ClAg)Na]$, nous n'avons pu préparer un nouveau complexe stable, contenant les ions $(Ag)^+$, $(CN)^-$ et $(NH_4)^+$. En définitive, l'action des trois cyanures alcalins CNK, $CNNa$, $CNNH_4$, sur le complexe chloro-argentique $Mt[(ClAg)Na]$ s'est traduite dans chaque cas par la solubilisation de l'argent et du chlore fixés sur la montmorillonite.

Nous rappelons que CNK ne dissout pas le $ClAg$ appartenant au complexe $Mt[(ClAg)NH_4]$. Nous avons ainsi mis en évidence une nouvelle propriété permettant de

différencier le complexe ammonique stable $Mt[(ClAg)NH_4]$ du complexe sodique $Mt[(ClAg)Na]$.

2) Etude de la formation du complexe $Mt[(ClAg)NH_4]$:

Ce complexe se prépare facilement par la méthode décrite par BLOCH (5), en traitant $MtAg$ par $ClNH_4$ en solution: nous nous sommes demandé s'il serait possible d'obtenir le même complexe en utilisant un autre procédé.

On sait que le $ClAg$ se dissout dans l'ammoniaque en donnant plusieurs complexes, suivant la température de l'expérience (MOISSAN, 42). A la température du laboratoire, c'est une molécule de formule $[ClAg(NH_3)_2]$ (MOISSAN, 42) qui est stable en solution ammoniacale. Nous avons cherché à déterminer si cette molécule ne pourrait se fixer irréversiblement sur la montmorillonite sodique, lorsque ce silicate est agité longuement avec la solution ammoniacale de chlorure d'argent.

10 g. de $ClAg$ fraîchement précipité et lavé sont dissous dans un léger excès de solution ammoniacale contenant 40 g. d' NH_4OH pour 100 cm³ de façon à obtenir une dissolution totale du $ClAg$, tout en restant en milieu légèrement alcalin. La totalité de la solution est mise en contact avec 5 g. de $MtNa$ sèche. Le mélange est agité 18 heures, puis centrifugé, et le sédiment argileux obtenu est lavé à l'eau, de façon à éliminer l'excès de solution ammoniacale. En définitive, nous obtenons une montmorillonite peu hydratée et colorée en bleu violacé.

Ce produit contient à la fois des ions $(Ag)^+$, $(Cl)^-$ et $(NH_4)^+$. Une partie du $ClAg$ est soluble dans NH_4OH .

La montmorillonite ainsi traitée par NH_4OH est ensuite reprise par SO_4H_2 concentré, afin de détruire la structure du silicate et de mettre en liberté $ClAg$, éventuellement retenu par la montmorillonite sous forme d'un complexe adsorbé irréversiblement: nous ne trouvons plus de $ClAg$ après traitement de la montmorillonite par l'ammoniaque.

Nous ne pouvons donc pas préparer le complexe stable $Mt[(AgCl)NH_4]$ par action simultanée des trois ions $(Ag)^+$, $(NH_4)^+$ et $(Cl)^-$. Cette constatation vient à l'appui des conclusions de BLOCH (5): pour qu'il y ait ad-

sorption de ClAg sur la montmorillonite, il faut que (Ag)⁺ soit déjà fixé sur la montmorillonite, donc que le produit initial soit MtAg.

3) Action du chlore ou de l'acide chlorhydrique sur la montmorillonite argentique:

Nous nous sommes demandé si, lorsque nous traitons la montmorillonite argentique par l'acide chlorhydrique ou par le chlore, le chlorure d'argent qui se forme pourrait rester adsorbé sur la montmorillonite.

a) Action de l'acide chlorhydrique: 1 g. de MtAg est agité pendant 6 heures avec 10 cm³ de ClH en solution N, et 30 cm³ d'eau. Après centrifugation, nous observons un dépôt solide formé de deux couches distinctes. La couche supérieure est de la montmorillonite saturée par l'ion (H)⁺; elle ne contient pas d'ion (Ag)⁺. La partie inférieure est constituée par du ClAg pur, qui se dissout en totalité dans NH₄OH. Il apparaît donc que l'action de ClH sur MtAg correspond à la réaction:



Cette réaction est totale et n'est pas suivie de l'adsorption du chlorure d'argent par la montmorillonite.

b) Action du chlore sur la montmorillonite argentique: 1 g. de MtAg séchée à 105° est introduit dans un tube de verre taré. Un lent courant de chlore, obtenu par action de ClH sur MnO₂, et séché sur Cl₂Ca, passe à travers la montmorillonite. L'opération est poursuivie pendant 30 heures, pendant lesquelles la MtAg est agitée fréquemment. Puis le chlore qui n'a pas réagi est chassé par un courant d'air sec. Par pesée du tube contenant la montmorillonite, nous constatons une augmentation de poids égale à 0,0318 g. par gramme de montmorillonite sèche. Cette augmentation n'est pas due à de l'eau qui se serait éventuellement fixée sur l'argile, car nous ne constatons pas de perte de poids par chauffage à l'étuve à 105°. Cette augmentation de poids correspond à 89 méq. de chlore.

Il semble que le chlore se soit fixé, en donnant du chlorure d'argent. Ce dernier est-il, comme dans le complexe $\text{Mt} \{ (\text{ClAg})\text{NH}_4 \}$, dissimulé à l'action de l'ammo-



niacque? C'est ce que nous avons voulu déterminer.

La montmorillonite obtenue est agitée avec NO_3H dilué au 1/3. Ce dernier, qui solubilise facilement l'ion $(\text{Ag})^+$ contenu dans la MtAg originelle, ne dissout pas d'argent à partir du produit traité par le chlore. Il n'y a donc plus, dans ce dernier produit, d' $(\text{Ag})^+$ échangeable, qui serait à fortiori très soluble dans NO_3H .

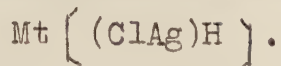
Le résidu de ce traitement par NO_3H est repris trois fois consécutives, par 15 cm^3 d' NH_4OH officinale diluée au 1/3. Les liqueurs ammoniacales sont réunies, puis traitées par SO_4H_2 concentré. Après chauffage à 160° , le chlore s'est volatilisé, le liquide limpide obtenu est additionné d' NO_3H pur. Le nitrate d'argent formé est dosé par SCNK en solution 0,01 N, en présence d'alun de fer.

Nous retrouvons ainsi 66 millimolécules de ClAg pour 100 g. de montmorillonite sèche. La montmorillonite épuisée par NH_4OH est ensuite détruite par SO_4H_2 dans les mêmes conditions que précédemment. Le liquide obtenu contient 30 millimolécules de ClAg pour 100 g. de produit sec. Il semble ainsi que, sous l'action du chlore sec, la MtAg se soit transformée en montmorillonite chloro-argentique dans laquelle l'ion $(\text{Ag})^+$, précédemment échangeable et soluble dans NO_3H , est complexé sous forme de ClAg. Une partie de ce ClAg est soluble dans NH_4OH , mais il reste environ 30 pour 100 d'ion $(\text{Ag})^+$ fixé irréversiblement sur la montmorillonite, sous forme de ClAg insoluble dans NH_4OH .

Donc le chlore gazeux semble avoir en partie la même action que ClNH_4 en solution (voir page 56) : il crée à l'état naissant du ClAg en agissant sur MtAg, mais, dans ce cas, 30 pour 100 seulement du ClAg formé sont insolubles dans NH_4OH , donc adsorbés irréversiblement.

Nous constatons que, lorsque le complexe chloro-argentique obtenu est dispersé dans l'eau, il communique au liquide dispersif un pH voisin de 2,5, alors que la MtAg primitive est neutre en suspension aqueuse. Ceci doit être considéré comme l'indice de la réaction du chlore sur les traces d'eau contenues dans la MtAg, avec formation d'acide chlorhydrique. La formule du complexe

obtenu pourrait dans ces conditions être la suivante:



Nous avons vu cependant (page 57), que ClH, agissant sur MtAg, ne permettait pas la formation d'un complexe chloro-argentique stable adsorbé sur la montmorillonite. Il se peut que la formation, au contact de la MtAg, et à l'état naissant, de petites quantités de ClH par action de chlore sur l'eau, permette l'adsorption partielle du complexe chloro-argentique sur la montmorillonite.

4) Etude des conditions de formation du complexe
Mt[(BrAg)NH₄]:

Le complexe Mt [(BrAg) Na] a été préparé (BLOCH, 5) par action du bromure de sodium sur MtAg. Ce complexe semble se dissocier avec le temps, le bromure d'argent devenant lentement soluble dans un excès d'ammoniaque. D'après (BLOCH, 5), le radiogramme caractéristique du bromure d'argent apparaît sur les spectres de rayons X de ce complexe.

Nous avons cherché à préparer le complexe Mt [(BrAg)NH₄] correspondant, dans l'espoir de mettre en évidence une plus grande stabilité de ce dernier, par analogie avec le complexe chloro-argento-ammonique.

a) Action d'une solution saturée de BrNH₄: Nous traitons 2,50 g. de MtAg par une solution saturée de BrNH₄. Après 7 heures d'agitation, la suspension est centrifugée, et l'argile sédimentée est reprise par une nouvelle quantité de solution saturée de BrNH₄.

Après une nouvelle centrifugation, la phase solide est recueillie. La montmorillonite est à peine colorée en violet. Les eaux-mères contiennent du BrNH₄ en solution, car, par dilution, elles laissent apparaître un louche blanchâtre.

Ce phénomène peut être interprété comme étant l'indice de la réaction suivante:



Puis le bromure d'argent formé se dissout dans l'ex-

cès de bromure d'ammonium contenu dans la solution, et reprécipite par dilution * (MOISSAN, 42).

Nous lavons alors le sédiment argileux avec du bromure d'ammonium, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à élimination totale des ions $(Br)^-$, $(Ag)^+$ et $(NH_4)^+$, ce qui ne demande pas moins d'une trentaine de lavages successifs.

Nous cherchons à déterminer si la montmorillonite contient encore de l'argent, ou du bromure d'argent, ou bien si elle est entièrement transformée en montmorillonite ammonique.

Dans ce but, 0,20 g. de montmorillonite, traitée par $BrNH_4$ et séchée à 105° , sont additionnés de 2 cm^3 de NH_4OH officinale diluée au 1/2. Après agitation et centrifugation, la montmorillonite est reprise une nouvelle fois par 2 cm^3 d' NH_4OH et cette série d'opérations est renouvelée trois fois consécutives. Les liqueurs ammoniacales sont réunies, chauffées à 160° en présence d' SO_4H_2 concentré, acidifiées par NO_3H pur, et soumises au dosage de l'ion $(Ag)^+$. Nous trouvons ainsi 21,9 méq. d' $(Ag)^+$ pour 100 g. de montmorillonite.

La montmorillonite ainsi épuisée par NH_4OH est elle-même détruite par SO_4H_2 . La liqueur obtenue contient 58 méq. d'ions $(Ag)^+$, rapportés à 100 g. de montmorillonite. Cette quantité correspond donc à 58 millimolécules de $BrAg$ fixées sur le silicate, et insolubles dans NH_4OH .

Ceci nous incite à penser que, s'il se forme effectivement $BrAg$ au début du traitement de $MtAg$ par $BrNH_4$, ce $BrAg$ peut se fixer par la suite sur la montmorillonite en donnant partiellement un complexe dans lequel le $BrAg$ est dissimulé à l'action de NH_4OH .

b) Action de $BrNH_4$ en quantité calculée sur $MtAg$:
Dans l'essai précédent, nous ne retrouvons que
 $21,9 + 58 = 79,9$ méq. d'ions $(Ag)^+$ pour 100 g. de produit;

* Nous avons d'ailleurs mis en évidence un mécanisme analogue lors de l'action d' INH_4 sur $MtAg$: en présence d'un excès d' INH_4 , nous obtenons un mélange de IAg et de $MtNH_4$, séparables par centrifugation et faciles à caractériser.

la petite quantité d'argent correspondant à la différence, entre les 93 méq. contenus dans la montmorillonite originelle et ces 79,9 méq. s'est dissoute dans l'excès de bromure.

Pour éviter cette dissolution du BrAg dans le Br NH_4 présent en grande quantité dans la solution réagissante, nous traitons 4,50 g. de MtAg sèche par 100 cm^3 de solution contenant 1 pour 100 de BrNH_4 . Cette quantité ne correspond qu'à environ deux fois la quantité de BrNH_4 nécessaire pour former le complexe $\text{Mt}[(\text{AgBr}) \text{NH}_4]$.

Le mélange est agité pendant 13 heures, puis centrifugé. L'analyse des eaux-mères nous montre que notre but est atteint: Ces liquides ne contiennent pas de BrAg en solution.

La montmorillonite résultant de ce traitement est lavée de nombreuses fois à l'eau distillée. Lorsque l'excès d'ions $(\text{Br})^-$ et $(\text{NH}_4)^+$ a été éliminé, nous traitons la montmorillonite par NH_4OH au 1/2 jusqu'à ce que ce réactif ne dissolve plus de BrAg. La montmorillonite ainsi épuisée, et la liqueur ammoniacale, sont traitées séparément en vue du dosage de l'ion $(\text{Ag})^+$.

Nous trouvons:

Dans la liqueur ammoniacale.....(47,5 méq. $(\text{Ag})^+$

Dans la montmorillonite, après { 45 méq. $(\text{Ag})^+$ pour
traitement ammoniacal..... { 100 g. de Mt,

soit au total: 92,5 méq. d'Ag pour 100 g.

Il semble donc que l'action du BrNH_4 permette la préparation d'un complexe stable bromo-argento-ammonique, contenant de 45 à 58 millimolécules de BrAg adsorbées sur la montmorillonite et insolubles dans NH_4OH .

5) Conclusions:

De ces différents essais ayant trait à l'étude des complexes $\text{Mt}[(\text{ClAg})\text{Na}]$ et $\text{Mt}[(\text{BrAg})\text{NH}_4]$, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

./.

Le complexe $Mt[(ClAg)Na]$ est détruit par l'action de l'ion cyanhydrique, provenant d'une solution de CNK, de CNNa, ou de $CNNH_4$, le chlorure d'argent se dissout dans l'excès de cyanure. L'action de $CNNH_4$ ne conduit pas à l'obtention d'un complexe stable du type $Mt[(ClAg)NH_4]$ ou $Mt[(CNAg)NH_4]$, alors que NH_4OH , agissant sur le complexe $Mt[(ClAg)Na]$, donnait $Mt[(ClAg)NH_4]$, complexe doué d'une stabilité parfaite.

Un résultat négatif est également obtenu en faisant agir ClH sur $MtAg$: aucun complexe chloro-argentique ne se forme. Par contre, l'action du chlore sec sur $MtAg$ conduit à l'obtention de $ClAg$ partiellement dissimulé à l'action d' NH_4OH .

Enfin, il semble qu'un complexe bromo-argento-ammonique stable puisse être obtenu en traitant $MtAg$ par un faible excès de $BrNH_4$. Au contraire, la présence d'un gros excès de $BrNH_4$ gêne la fixation de $BrAg$, car il dissout une partie de ce sel.

Par action de Cl_2 , ou de $BrNH_4$, sur $MtAg$, nous formons ainsi des halogénures d'argent qui sont susceptibles de rester fixés sur la montmorillonite. Cette adsorption est donc en rapport avec la formation de molécules à l'état naissant dans la suspension argileuse. Ce mécanisme est bien différent de celui qui permet d'expliquer l'adsorption par $MtNa$ de molécules de soude, puisque celles-ci ne sont pas préformées. Il n'est donc pas étonnant de constater que, si la soude préformée se fixe, elle peut ensuite être éluée, alors que les complexes argentiques sont doués d'une grande stabilité.

- CONCLUSIONS GENERALES -

1) Dans une première partie, nous avons rappelé la définition chimique du minéral argileux dénommé montmorillonite $[Si_4Al_2O_{10}(OH)_2] \cdot 2H_2O$, dans lequel du fer et du magnésium peuvent remplacer stoechiométriquement, et plus ou moins complètement, l'aluminium. Il en résulte des charges électriques libres qui font que cet hydro-silicate est capable de fixer des cations en quantité limitée, et de s'hydrater dans de notables proportions. Les cations ainsi adsorbés peuvent s'échanger contre d'autres cations, réalisant un échange de bases.

Nous avons exposé quelques méthodes permettant la détermination de la quantité de cations échangeables fixés sur la montmorillonite. Finalement, nous avons montré les nombreuses impuretés présentes dans les produits naturels riches en montmorillonite, produits connus sous le nom de "bentonites".

2) Le phénomène dont l'étude constitue l'objet principal de notre travail est exposé dans la deuxième partie. Nous avons mis en évidence l'adsorption de molécules de soude par la montmorillonite sodique.

La plupart des travaux théoriques traitant de l'adsorption, et notamment la théorie de la "double couche" électrique de GOUY, ne permettent pas de prévoir un tel phénomène. Cependant, on pourrait concevoir, autour de la particule de montmorillonite, l'existence d'une "atmosphère ionique" formée de couches alternées: ions $(Na)^+$ au voisinage de la montmorillonite, ions $(OH)^-$ puis ions $(Na)^+$, etc.. séparées par des distances croissantes et de moins en moins solidement attirées, à mesure qu'on s'éloigne de la particule de montmorillonite. Un tel schéma rendrait compte de ce que la montmorillonite sodique, mise en présence d'un excès de soude, peut fixer une partie de cette soude.

Nos essais préliminaires ont montré en effet la réalité de ce phénomène et son importance, puisque la

quantité de soude adsorbée (qui est maximum après 27 heures de contact) peut atteindre les $\frac{2}{3}$ de la quantité nécessaire à l'échange des bases. Les résultats expérimentaux sont cependant difficiles à interpréter, car d'importantes causes d'erreurs peuvent intervenir. C'est ainsi qu'une petite quantité de montmorillonite reste toujours en suspension dans les liqueurs alcalines, même après centrifugation prolongée, ce qui fausse les dosages d'ions $(OH)^-$ et $(Na)^+$.

Nous avons éliminé ces fines particules de montmorillonite par ultrafiltration sur collodion. Cette technique nous a permis de mettre en évidence de façon indiscutable la fixation d'environ 75 millimolécules de soude sur 100 grammes de montmorillonite sodique. La soude ainsi fixée peut être éluée par lavages répétés à l'eau bidistillée, mais 5 lavages au moins sont nécessaires pour déplacer toute la soude fixée. Ceci tend à montrer que l'alcali est fixé par adsorption physique, imputable sans doute aux forces du type VAN DER WAALS.

Nous avons étudié l'influence de la taille des particules de montmorillonite sodique sur la quantité de soude fixée. Les particules dont la sphère équivalente a un diamètre compris entre 520 et 780 Å fixent la soude en plus grande quantité que les particules plus grossières. Les particules de taille inférieure à 520 Å ne sont pas formées de montmorillonite pure et les résultats obtenus dans ce cas sont sans intérêt. La soude fixée sur les particules de diamètre équivalent voisin de 600 Å, est plus solidement adsorbée que lorsque la montmorillonite employée est formée de particules de taille hétérogène; en effet, il faut au moins 7 lavages à l'eau bidistillée pour l'éluer.

Ces plus fines particules de montmorillonite sodique sont capables de se gélifier facilement, et le gel formé est thixotropique: il se liquéfie par agitation, et se solidifie spontanément par repos, de façon réversible et isotherme.

3) Nous avons ensuite cherché à déterminer si d'autres molécules étaient susceptibles de se fixer, comme la soude, sur une montmorillonite sodique. Pour ne pas compliquer le problème, nous nous sommes adressés à des sels de sodium (chlorure et citrate de sodium), parce que ce dernier s'était révélé capable de briser une thixotro-

tropie existante. Ces deux molécules ne sont pas fixées puisqu'elles se retrouvent presque en totalité dans les eaux-mères, et le restant se retrouve dans les premières eaux de lavage.

4) Nous nous étions demandé si le degré de gélification thixotropique présenté par les suspensions de montmorillonite était en rapport avec la quantité de soude fixée sur ce minéral. Mais, dans les suspensions fortement gélifiées, la montmorillonite ne peut être séparée du liquide intermicellaire, ce qui empêche le dosage des ions $(Na)^+$ et $(OH)^-$ contenus dans ce liquide. Nous avons donc du faire des mesures de thixotropie et des dosages d'ions sur des suspensions n'ayant pas même concentration en montmorillonite, ce qui ne nous permet pas d'apporter une réponse précise. Nous avons alors fait varier la gélification thixotropique.

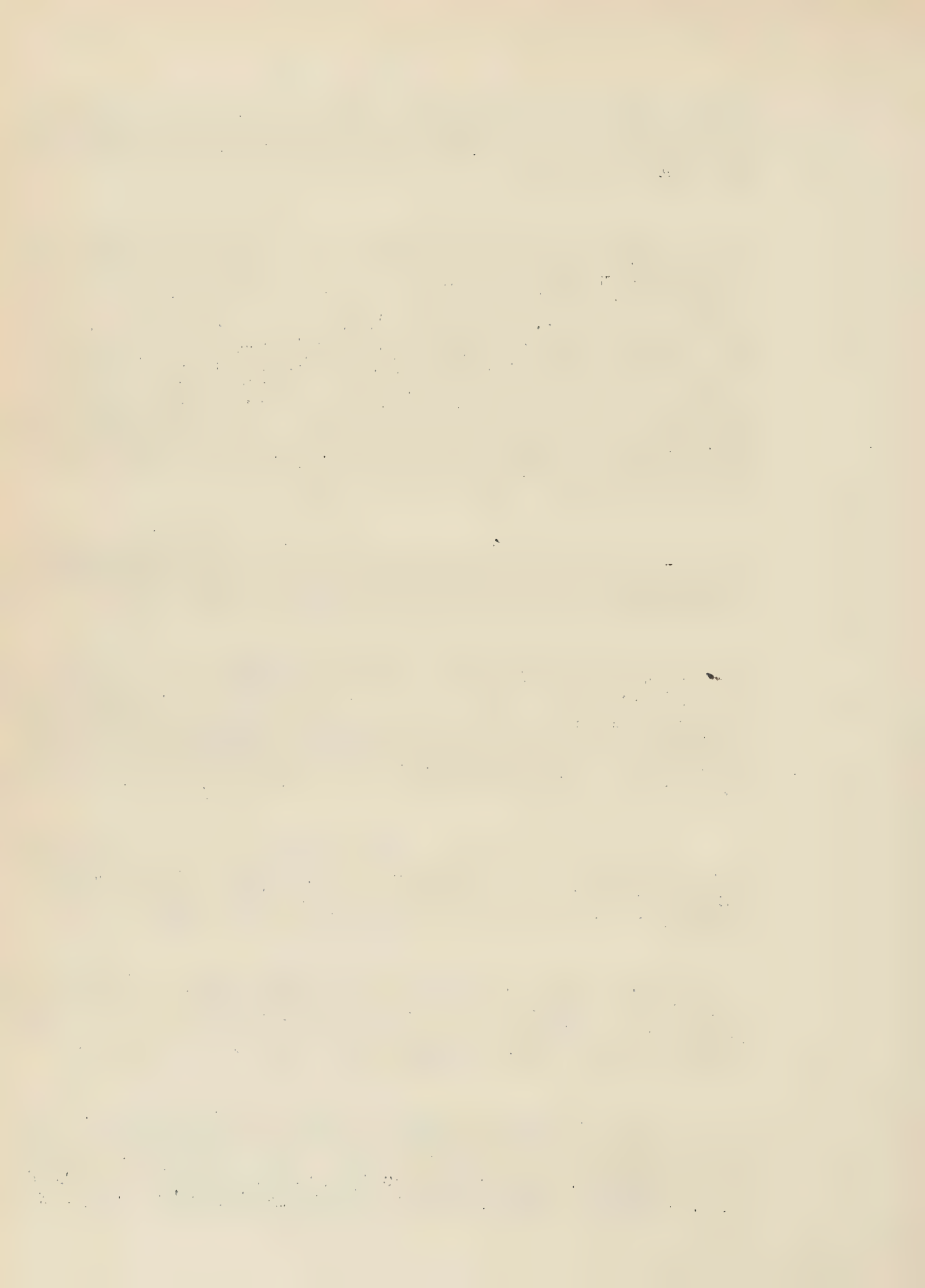
-a) par action de la chaleur: la quantité de soude fixée reste constante quelle que soit la température. Au contraire, la gélification thixotropique croît nettement à partir d'une température supérieure à 70° .

-b) par action de l'alcool éthylique: ce réactif donne une gélification thixotropique maximum pour un titre alcoolique voisin de 30° . Au contraire, la quantité de soude contenue dans le gel croît régulièrement avec le titre alcoolique, ce qui tend à montrer que l'alcool a une action déshydratante, il enlève l'eau d'imbibition de l'argile sans éluer les molécules de soude.

Cependant, il est intéressant de noter que la présence de soude est nécessaire à la gélification thixotropique, les autres agents étudiés sont incapables de créer, à eux seuls, une thixotropie mesurable.

5) Dans une dernière partie, nous avons étudié la stabilité de différents complexes: $Mt[(ClAg)Na]$, $Mt[(BrAg)NH_4]$ obtenus en traitant la montmorillonite saturée par l'ion $(Ag)^+ = (MtAg)$ respectivement par $ClNa$ et par $BrNH_4$.

On sait que le complexe $Mt[(ClAg)NH_4]$ est particulièrement stable; au contraire les complexes que nous avons étudiés sont détruits par action de CNK , de $CNNa$ et de $CNNH_4$. $ClAg$ se dissout dans la solution de cyanure, et $CNNH_4$ ne permet pas la formation d'un complexe



ammonique stable.

L'action de l'acide chlorhydrique sur MtAg n'a donné naissance à aucun complexe stable. Par contre, le chlore sec, agissant sur MtAg, permet la fixation irréversible d'une certaine quantité de ClAg sur la montmorillonite.

La stabilité de $Mt[(BrAg)NH_4]$ est très faible puisqu'un excès de $BrNH_4$ suffit à détruire ce complexe ou à empêcher la formation.

Parmi les corps étudiés (soude, chlorure de sodium, citrate de sodium, halogénures d'argent, c'est la soude qui se fixe le plus facilement sur MtNa. Nous avons montré que la soude ainsi fixée n'était éluee que par de nombreux lavages à l'eau; la chaleur, l'alcool, la centrifugation sont impuissants à déplacer cette soude fixée.

- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE ALPHABETIQUE -

- (I) ALEXANDRE (V) : Anal.Inst.esp.Edafol.Ecol.Fisiol.veget.,
1947, 6 , pp.455-474.
- (2) AUSTERWEIL (G): Bull.Soc.Chim.France, 1939, 6, pp.55-70.
- (3) AUSTERWEIL (G): C.R. Ac.Sc.1941, 213, pp.505-508.
- (4) BAUMANN (W.C) : Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 1942, 14, pp.552-554.
- (5) BLOCH (J.M) : Thèse doctorat Sc. phys.,Sté d'Impr.Typogr.
Nancy, 1950.
- (6) BOUTARIC (A) et FARRY (Mlle S): Bull.Soc.Chim.biol. 1945,
27, pp.621-637.
- (7) CHAPMAN (H.D) et KELLEY (W.P): Soil Sci, 1930, 30, pp.391-
406.
- (8) CHARLOT (G) et BEZIER (D): Méthodes modernes d'analyse quan-
titative minérale, Masson, Paris, 1949.
- (9) CORDEBARD (H) : Thèse Pharmacien Sup. Soc, d'Impr.Typogr.
Nancy, 1941.
- (10) DAVIS (L.E.): Soil Sci., 1945, 59, pp.379-395.
- (11) DENIGES (G) : Précis de Chimie analytique, 2 , Maloine,
Paris, 1933, p.127.
- (12) DUCLAUX (J) : Ultrafiltration, Act. Sc.Ind, Herman,Paris,
1946, N° 988 et 1002.
- (13) ELGABALY (M) et JENNY(H): J.Physio.Chem. 1943, 47, pp.399-408)
- (14) FREUNDLICH (H): Kapillarchemie Akad. Verlag, Leipzig, 1930.
- (15) FRIEDLANDER (J.H): Rev.prod.chim. et Act.Sc.,1929, 32, p.135.
- (16) GEDROIZ (K.K): Soil Sci, 1923, 16, pp.473-474.
- (17) GLAESER (Mlle R.) : C.R. Ac.Sc.1946, 222, pp.1241-1242.
- (17bis) GLAESER (Mlle R):C.R. Ac.Sc. 1948, 225, pp.935-936.
- (18) GOUY (G): C.R. Ac.Sc. 1909, 149, p. 654.
- (19) GRABAR (P): Bull. Soc.Chim.biol. 1935, 17, pp.965-986.

- (20) HAUSER (E.A) et LYNN (J.E): Ind.Eng.Chem., Ind.Ed. 1940-32, pp. 659-662.
- (21) HAUSER (E.A) et REED (C.E): J.physic.Chem. 1936, 40, pp. II69-II82.
- (22) HENDRICKS (S.B) et JEFFERSON (M.E): Amer. Miner. 1938, 23, pp. 863-875.
- (23) HISSINK (H) : Trans. Faraday Soc., 1925, 20, pp. 560-562.
- (24) HOFMANN (U) et GIESE (K) Kolloid Z. 1939, 87, p. 21-36.
- (25) JENNY (H): J. Physic. Chem., 1936, 40, pp. 501-517.
- (26) JENNY (H) et OVERSTREET (R.) J. Physic. Chem. 1939, 43, pp. II85-II95.
- (27) JOHNSON (A.L) et NORTON (F.H): J. Amer. Ceram. Soc., 1941, 24, pp. 189-203.
- (28) KAYSER (F) et BLOCH (J.M): Bull. Soc. Chim. France, 1947, M., pp. 741-746.
- (29) KAYSER (F) et BLOCH (J.M): C.R. Ac. Sc. 1948, 226, pp. 251-253.
- (30) LAPPARENT (J.de): Ann. Office Nat. Comb. liquides, 1936, N° 5, pp. 863-943.
- (31) LASSEUR (P), DUPAIX-LASSEUR (Mme A) et REHN (G): Travaux Lab. Microbiol. Fac. Pharm. Nancy, 1933, N° 6, pp. 29-30.
- (32) LAVOLLAY (J): Chimie et Industrie, 1935, 33, pp. IO64-IO7I.
- (33) LAVOLLAY (J): Act. Sc. Ind., N° 421, Hermann, Paris, 1936.
- (34) LONGCHAMBON (L.) et ZAJTMANN (J): Bull. Soc. franç. Miner., 1939, 62, pp. 5.88.
- (35) MACABET (L): Thèse Pharma., Montpellier, 1940.
- (36) MAC EWAN (D.M.C) et TALIB-UDDIN (O): Bull. Soc. Chim. France, 1949, D, pp. 37-42.
- (37) MAGISTAD (O.C) FIREMAN (M) et MAERY (Soil Sci, 1944, 57, pp. 371-379.
- (38) MARSHALL (C.E): Z. Krist., 1935, 90, pp. 8-34.
- (39) MEHLICH (A): Soil. Sci. 1942, 53, pp. II5-II4.
- (40) MERING (J): Trans. Faraday Soc, 1946, 42 B, pp. 205-219.

- (41) MERING (J) : Bull. Soc. Chim. France, 1949, D., pp.218-223.
- (42) MOISSAN (H): Traité de chimie minérale, 5, Masson, Paris, 1906.
- (43) NICLOUX (M): Bull.Soc.Chim.biol. 1943, 25, pp.1046-1053.
- (44) PACU (Mlle M): Thèse Pharma. Paris, 1932.
- (45) SCHOFIELD (R.K):Nature, London, 1947, 160, pp.408-410.
- (46) SCHOFIELD (R.K):J.Soil Sci., 1949, 1, pp.-1-8.
- (47) STERN (O) : Z. Elektrochem. 1924, 30, pp.508-516.
- (48) WYART (J) : Thèse Sci, Paris, 1933.

Vu:

NANCY, le 3 Mars 1951

Le Président de Thèse:

G. RICHARD

Vu et Approuvé:

NANCY, le 3 Mars 1951

Le Doyen de la Faculté:

G. RICHARD

Vu et permis d'imprimer

NANCY, le 3 Mars 1951

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de l'Université:

J. CAPELLE.

